

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 26 · HEFT 3 · JUNI 1936

Über den Einfluß hochfrequenter Schwingungen auf die positive Spitzenentladung

Von Walther Deutsch

(Mit 21 Figuren)

A. Einleitung

Die nachfolgende Untersuchung bezieht sich auf einen Effekt, der bei der Koronaentladung oder bei der Entladung zwischen Spitze und Platte dann, und nur dann, auftritt, wenn der Ausströmer bzw. die Spitze positives Potential besitzt. Den Ausgangspunkt bildet dabei eine schon 1888 gemachte Beobachtung von Jaumann (1): bei der unipolaren disruptiven Gleichstromentladung einer positiven Spitze gegen eine Platte wird die Spannung, bei der der Funkenüberschlag erfolgt (die Büschelgrenzspannung) auf einen Bruchteil des Gleichstromwertes herabgesetzt, wenn die Gleichspannung mit der Spannung eines sich plötzlich entladenden, verhältnismäßig kleinen Kondensators überlagert wird; bei einer *negativen* Spitze tritt nichts dergleichen auf.

Auf Grund von Beobachtungen, die einem technischen Sondergebiet angehören, führte ich 1925 diese Erscheinung auf eine, der *positiven* Spitzenentladung eigentümliche Empfindlichkeit gegenüber dem Einfluß hochfrequenter Schwingungen zurück (2).

Es war der Zweck der hier diskutierten Versuche, diesen Einfluß bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ zu erfassen. Hieran schließt sich eine besondere Untersuchung über den Zusammenhang, der zwischen diesem „Jaumanneffekt“ und den sogenannten „Trichterentladungen“ besteht; die letzteren treten bekanntlich an kleinen Löchern oder Rissen von isolierenden Stoffen auf, die eine ausgedehnte positive Elektrode bedecken. Die Versuche zeigen, daß die Entladungsbedingungen, die in der unmittelbaren Nachbarschaft solcher Löcher vorhanden sind, nur unwesentlich von jenen abweichen, die in der Nachbarschaft positiver Spitzen auftreten, so daß die Erscheinungen grundsätzlich dieselben sind; die am Isoliermaterial entstehenden hochfrequenten überlagerten Schwingungen erklären aber die beobachteten Unterschiede, die der „Trichterentladung“ ihren Charakter verleihen.

Diejenigen Versuche und Theorien der letzten Jahre, die sich mit Hochfrequenzentladungen zwischen Kugeln und Spitzen bei Atmosphärendruck und im Vakuum befaßten, kommen der Erklärung des hier behandelten Effektes sehr zu Hilfe. Wir werden daher im folgenden dieses Gebiet zunächst kurz zu überblicken versuchen.

B. Geschichtliches

Jaumann (1) lud einen kleinen Plattenkondensator ($C = 55$ cm) über eine Funkenstrecke von 0,5 mm mit Hilfe einer Kondensatorenbatterie auf, die eine tausendmal größere Kapazität als jener hatte. Die Aufladung dieser Batterie erfolgte fortlaufend durch eine Influenzmaschine, aber nur bis auf eine Spannung von 3600 Volt, weil die Influenzmaschine außerdem noch durch eine Zweigleitung auf eine Koronaentladungsstrecke arbeitete. Diese bestand aus einem dünnen Draht, der in 5 mm Abstand parallel zu einer geerdeten Elektrodenfläche ausgespannt war. Jedesmal, wenn sich ein matter Funke an der kurzen Funkenstrecke zeigte, schlug gleichzeitig ein kräftiger, 5 mm langer, hellglänzender Funke vom Koronadraht zur Elektrodenfläche über; diese Erscheinung zeigte sich nur bei positiver Korona.

Jaumann hebt ausdrücklich hervor, daß dieser Effekt nicht durch das Auftreten höherer Momentanspannungen an der Koronastrecke erklärt werden könne, sondern daß er in dem Verhalten der *Entladungsstrecke* hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs „der dem Entladungsvorgang vorangehenden Änderung der entladungsbestimmenden Umstände“ begründet liege.

Er bringt die Erscheinung in Zusammenhang mit älteren Beobachtungen (3), z. B. den unverhältnismäßig langen Funken, die über den Goldschnitt eines Buches gleiten (van Marum 1788) oder die sogenannten „Blitztafeln“ überqueren.

Aber er ging in seinen Folgerungen sehr weit, leugnete, im Gegensatz zur damaligen Anschauung (4), auf Grund von Versuchen, die sich auch auf Kugeln von 1 cm Durchmesser erstreckten, die Existenz einer „konstanten“, d. h. nur von der geometrischen Anordnung abhängigen Funkenspannung und behauptete, daß diese in gleichem Maße auch von der maximalen Geschwindigkeit, mit der das Potential sich ändert, abhängt (5).

In der Folge wurden denn auch Jaumanns Arbeiten mehrfach kritisiert (6).

Ein Haupteinwand gegen die Schlüsse Jaumanns ist von J. J. Thomson (7) 1906 präzisiert worden: da sich bei der plötzlichen Entladung eines Kondensators auf einen anderen ungeladenen durch Reflexion der entstehenden Schwingungen Potentiale bis zum Doppelten

der anfänglichen Ladespannung ausbilden können, so sei einfach durch diese Überspannung der Durchschlag der Koronastrecke erfolgt.

Bei dieser Erklärung des *Jaumanneffektes* ist es schließlich geblieben, obgleich der Einwand doch nahe lag, daß ja diese Überspannungen dann in gleicher Weise auch bei *negativer Korona* den gleichen Überschlag hätten hervorrufen müssen.

Auch hat diese Schlußweise Thomsons noch eine andere Lücke: bei der plötzlichen oszillatorischen Entladung eines großen Kondensators auf einen kleinen kommt es nicht nur auf die Kapazitäten, sondern ebenso sehr auf die Induktivitäten der den großen mit dem kleinen Kondensator verbindenden Zuleitung an; je nachdem, ob es sich um einen Punkt in unmittelbarer Nähe des großen Kondensators (C) oder des kleinen ($1/1000 C$) handelt, ist dort das Potential nur um ein Promille verändert oder — verdoppelt. Nun lag aber der Abzweigpunkt, der zur Koronastrecke führt, beim Jaumannschen Versuch, wenigstens soweit es aus der Zeichnung seiner Originalarbeit ersichtlich ist, dicht an der Kondensatorenbatterie, so daß keineswegs der Schluß ohne weiteres gerechtfertigt erscheint, daß eine Überspannung von mehr als einigen Promille die Korona beansprucht hat.

Aufmerksam gemacht durch später noch zu erörternde Erscheinungen an staubbedeckten Elektrodenflächen bei Versuchen mit Elektrofiltern führte ich (8) 1925 die Erniedrigung der Büschelgrenzspannung beim Jaumannschen Versuch auf einen unmittelbar den Entladungscharakter der positiven Spitzenentladung beeinflussenden Effekt der mittels der Stoßfunkenstrecke erzeugten hochfrequenten Entladungsschwingungen zurück: Die Koronastrecke a, b (Fig. 1) (Spitze-Platte) war bei diesen Versuchen in einen Antennenkreis A_1 geschaltet, der hochfrequente Schwingungen von einer, einige Meter entfernten Sendeantenne A_2 empfing. Der Stromkreis G wird von Gleichstromdurchflossen. Durch 4 Kathodenventile K in Graetzscher Schaltung wird die im Transformator T erzeugte Wechselspannung von 13 kV gleichgerichtet und im Kondensator C geglättet. G kann mit der Antenne A_1 oder mit Hilfe der

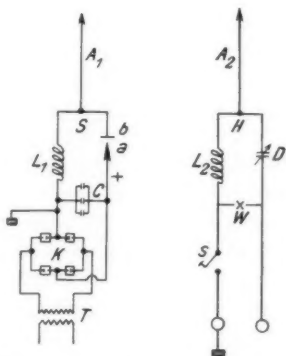


Fig. 1. Hochfrequenzeinfluß auf die positive Spitzenentladung

Koppelspule L_1 mit A_2 bzw. L_2 des Hochfrequenzkreises H gekoppelt werden. H wird von 50 periodiger Wechselfspannung von 1 kV eff. angeregt; die Schwingungen wurden in einer Boas'schen Wolframlöschfunkenstrecke W erzeugt. D ist ein Öldrehkondensator von etwa 8000 cm, S ein Schalter.

Bei positiver Spitze — und nur bei diesem Vorzeichen — setzen Leistungsfunken bei a , b sofort ein, wenn der Schalter S geschlossen wird. Die Versuche wurden auch mit einer im Vakuum befindlichen Spitze-Platte-Anordnung mit dem gleichen Resultat durchgeführt.

Bei diesen Versuchen waren nun zwar durch Entladungen hervorgerufene Überspannungen ausgeschlossen und man konnte annehmen, daß die Überlagerung der hochfrequenten Schwingungen die der Spitzenentladung aufgedrückte Gleichspannung nicht wesentlich veränderte, doch sind quantitative Messungen darüber damals nicht durchgeführt worden.

Bei der negativen Koronaentladung einer Spitze oder eines dünnen Drahtes gegen eine z. B. geerdete Platte hatte bereits 1918 Wolcott (9) die Beobachtung gemacht, daß die Überschlagsspannung beträchtlich sinkt, wenn die Platte mit einem durchlöcherten Isoliermaterial, z. B. Papier, Glimmer oder Staub bedeckt ist und daß ein Lichtschimmer aus den Kanten und Löchern dieser Stoffe hervortritt (10). Da zu der negativen Entladung nun auch diese positive, sogenannte „Trichterentladung“ hinzukommt, so kann der Vorgang unterhalb der Büschelgrenzspannung auch mit einer erhöhten Stromstärke („Rückionisation“) verbunden sein.

Auch die Erniedrigung der Büschelgrenzspannung bei dieser für die Elektrofiltertechnik wichtigen Anordnung führte ich auf das Entstehen von hochfrequenten Schwingungen zurück, die ihren Ausgangspunkt von den kleinen Löschfunken nehmen, die als Ausgleich der negativen, an der Oberfläche der Isolierschicht angesammelten Ladung durch die Löcher dieser Schicht hindurchschlagen (11). Dabei war angenommen, daß diese Rückionisation einer positiven Spitzenentladung äquivalent sei und daß also eine Erniedrigung der positiven Büschelgrenzspannung durch den Einfluß dieser Schwingungen auftreten müsse.

Inge und Walther (12) haben nun 1928 verschiedene Isolationsmaterialien mit hochfrequenten Spannungen durchschlagen und dabei zeigte sich eine Erniedrigung der Durchschlagsspannung, die um so bedeutender war, je heftiger die Elektroden vor dem Durchschlag glimten. So betrug die Festigkeit des Glases bei Hochfrequenz nur den neunten Teil derjenigen bei Niederfrequenz. Im übrigen

ergab sich die Durchschlagsspannung proportional der Quadratwurzel aus der Wellenlänge.

1931 sind ferner Versuche von Nakanishi bekannt geworden (13), der ebenfalls Isoliermittel, z. B. Glas, Ebonit, Micanit, Bakelit, Porzellan, untersucht und folgendes festgestellt hat: Werden Koronaentladungen an Entladungsstrecken mit flächenhaftem Dielektrikum bei *niederfrequenter*, angelegter Wechselspannung hervorgerufen, so entstehen auch hochfrequente Schwingungen. Die positive Koronaentladung erzeugt intensivere Schwingungen als die negative. Über die Frequenz selbst werden keine Angaben gemacht.

Schließlich hat jüngst noch Plesse (14) das Übergangsgebiet zwischen Glimm- und Bogenentladung behandelt und gefunden, daß beim Hg- oder beim Pb-Bogen, wenn das Übergangsgebiet zwischen Glimm- und Bogenentladung ausgeprägt ist, Hochfrequenzschwingungen mit einer Wellenlänge zwischen 150 und 3000 m bei erheblicher Resonanzbreite auftreten.

Inwieweit derartige Effekte mit den Beobachtungen Geismanns (15) in Zusammenhang zu bringen sind, läßt sich heute kaum übersehen; dieser fand am „reinen“ PbS-Detektor oder an Detektoren, die nur aus einer Platinfläche, irgendeiner isolierenden Sperrschicht und einer Platinspitze bestanden, bei Hochfrequenz eine ausgezeichnete Detektorwirkung, die aber ausblieb, wenn Gleichstrom angewendet wurde. Zwei *Flächen* als Elektroden ergaben keine Gleichrichtung.

Das sind im wesentlichen (16) diejenigen Arbeiten, die mit dem hier behandelten Gegenstand *enger* zusammenhängen; sie zeigen einerseits, daß eine Wirkung der hochfrequenten Schwingungen auf die Glimm- oder auf die Koronaentladung, insbesondere auf die positive, beobachtet wurde und daß andererseits diese zur Quelle von Hochfrequenzschwingungen werden kann. Zugleich erkennt man die Bedeutung derjenigen Versuche für die Erklärung des Jaumannschen Effektes, bei denen reine Hochfrequenzentladungen verwendet wurden, selbst wenn es sich bei ihnen nur um Funkenspannungen und nicht um Überschläge aus einer Glimmentladung handelt (16 a).

C. Beschreibung der Versuche

I. Der Hochfrequenzeinfluß bei normalem Druck

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen mit reiner Hochfrequenz handelt es sich bei den folgenden Untersuchungen der positiven Spitzenentladung um eine Art Relaiswirkung: eine zusätzliche *relativ geringe* Hochfrequenzenergie bringt starke Gleichspannungseffekte zur Auslösung.

Bei allen folgenden Versuchen mit einer Spitze-Platte-Anordnung wurde so vorgegangen, daß zuerst der Funkenabstand für eine Büschelgrenzspannung von $E_0 = 10$ kV eingestellt wurde, dann wurde diese Spannung erniedrigt, die hochfrequente Überlagerungsspannung eingeschaltet und die Gleichspannung wieder langsam bis zur neuen, nunmehr unterwertigen Büschelgrenzspannung E_1 hinaufreguliert. Der Mittelwert aus mehreren Bestimmungen wurde notiert. Als Maß des Effektes galt das prozentuale Verhältnis

$$HE = \frac{E_0 - E_1}{E_0} 100\%$$

($HE \dots$ „Hochfrequenzeffekt“). Es zeigte sich nebenbei, daß die Werte von E_1 viel weniger streuten, als diejenigen von E_0 , so daß dieses Verhältnis gut reproduzierbare Werte ergab.

a) Erzeugung der Kurzwellen

Als Generator dienten für die ersten Versuche zwei parallel geschaltete Telefunkenenderöhren RS 17 mit je 4,45 Amp. Heizstrom und 9,2 Volt Fadenspannung; die Anodenspannung wurde nicht variiert, sie betrug 1500 Volt, der Anodenstrom 30–40 mA für beide Röhren.

Der prinzipielle Schwingungskreis ergibt sich aus Fig. 2; darin bedeutet D eine aus wenigen Windungen bestehende Drosselspule,

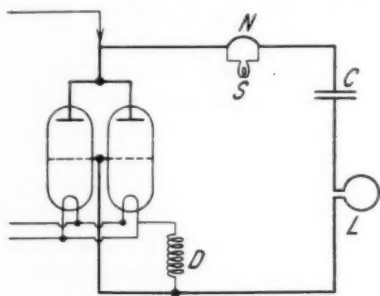


Fig. 2

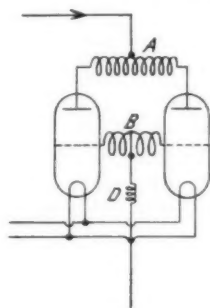


Fig. 3

G ein Detektorlämpchen von 2,5 Volt im Nebenschluß zu einer kleinen Windung N , c einen festen Luftkondensator von 50 cm Kapazität und L eine Koppelspule, bestehend aus einer Windung eines Cu-Rohres von 1 cm Durchmesser mit einem Windungsdurchmesser von 11,5 cm.

Mit Hilfe eines isoliert in die Nähe gehaltenen Saugmeßkreises konnte die Glühlampe bei Resonanzeinstellung zum Verlöschen ge-

bracht werden; auf diese Weise wurde die Wellenlänge ermittelt, nachdem durch eine Bolometermessung ein für allemal festgestellt worden war, daß dieser Wert der Wellenlänge sich von dem durch direkte Resonanzmessung ermittelten kaum unterscheidet.

Je nach der Wahl des Kondensators C konnten so Wellenlängen von 3,5—7 m erzeugt werden.

Für größere Wellenlängen wurde die von Holborn (41) angegebene Schwingungsschaltung benutzt (Prinzipschaltung gemäß Fig. 3): A und B sind zwei gleiche Induktivitäten (einlagige Spulen mit 2×3 bis 2×30 Windungen). Die mit dieser Schaltung erzielten Wellenlängen lagen zwischen 8 und 250 m.

b) Erzeugung der Gleichspannung

Die Gleichspannungen bis etwa 11 kV wurden durch Röhrengleichrichtung (R in Fig. 4, Einwellenschaltung) und Glättung durch einen Hartglaskondensatorensatz K von 20 000 cm gewonnen; ein Vorschaltwiderstand W begrenzte die Energie des Überschlages.

c) Überlagerungsschaltungen

Nach einer größeren Zahl von Vorversuchen wurde es erst deutlich, daß es sich beim HE. um eine reine Überlagerung des in

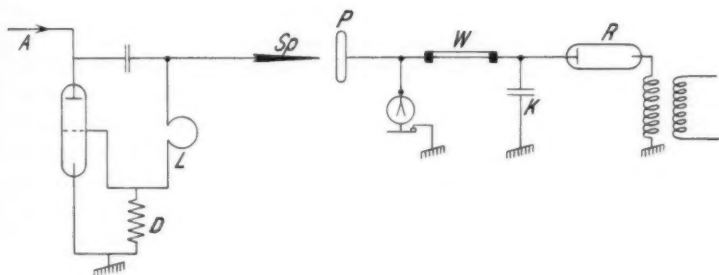


Fig. 4. Prinzipielles Schaltbild

der Entladungsstrecke fließenden Gleichstromes mit dem dort fließenden Hochfrequenzstrom handelt.

Bei der anfänglichen Schaltung nach Fig. 4 war die Nadel Sp über L und D geerdet, die etwas gewölbte Platte (Dose) P auf negativem Hochspannungspotential. Beim Einschalten (primär) der Anodenspannung A entsteht ein Überschlag zwischen Sp und P , dem allmählich ein Wiedereinsetzen des Sprüheräusches folgt.

Denselben Effekt kann man auch bei eingeschaltetem Anodenstrom demonstrieren, wenn ein vorher mit L in Resonanz befindlicher gekoppelter Saugkreis plötzlich entfernt wird, oder wenn durch Verstimmen seines Drehkondensators die Resonanzlage über- oder unterschritten wird. Der Effekt ist so scharf ausgeprägt, daß man ihn durch Handkapazität auf einige Dezimeter vom Koppelsystem nach Belieben auslösen kann.

Durch weitere Versuche mit Lechersystemen ließ sich die Nadel Sp völlig vom Generatorkreis G trennen (Fig. 5). Der HE.

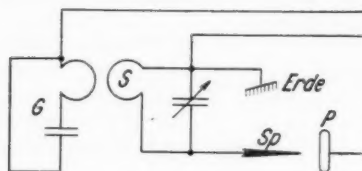


Fig. 5 (schematisch)

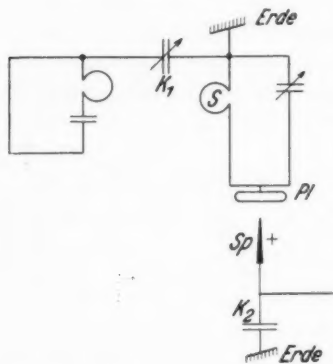


Fig. 6. Meßschaltung (schematisch)

positives Potential an der Spitze erhalten wird. K_1 ist ein Koppelkondensator von einstellbarer, geringer Kapazität. P war an S direkt angebracht.

Um auch an Sp definierte Spannungsverhältnisse zu haben, wurde die Nadel über einen Kondensator K_2 (etwa 800 cm) geerdet. Dieser Kondensator bestimmt im Verein mit dem Widerstand W (Fig. 4) die Funkenzahl an der Strecke $Sp-P$; bei Anwesenheit von Hochfrequenz wird die Büschelgrenzspannung erniedrigt und daher die Funkenzahl erhöht.

war hier sehr stark. Die Röhrenheizung konnte so eingestellt werden, daß eine, an die Enden der Koppelspule S gelegte Glimmlampe, deren Zündspannung etwa 180 Volt betrug, gerade noch leuchtete; daraus konnte schon jetzt geschlossen werden, daß die überlagerte Hochfrequenzspannung gegen die Differenz der Gleichspannung, die sich bei derselben Einstellung für den HE. ergibt, zu vernachlässigen sei.

Es stellte sich schließlich heraus, daß das Lechersystem nur als kapazitive Kopplung zwischen Send- und Koppelkreis wirksam ist und so ergab sich die definitiv beibehaltene Schaltung nach Fig. 6, wobei noch die Hochspannungsschaltung so geändert wurde, daß

d) *Material der Nadel*

Untersucht wurden Spitzen aus Platin, Gold, Kupfer, Graphit und gewöhnliche Nähnadeln; die damit bei sonst gleicher Einstellung erzielten Effekte liegen zwischen 14 und 20%; die Unterschiede werden wohl hauptsächlich in der Form der Spitze zu suchen sein. Bei den folgenden Versuchen wurden der Bequemlichkeit halber dünne Nähnadeln verwendet.

e) *Stromeffekte*

Wird bei überlagerter Hochfrequenz die Gleichspannung bis in die Nähe der Büschelgrenzspannung erhöht, so ändert sich das Aussehen der Entladung: ein violettes stielartiges Büschel erscheint an der Spitze und ein eigentümliches Zischen oder Brodeln ist hörbar. Es würde demnach nicht überraschen, wenn auch Stromveränderungen entstehen würden; die Messung ergab jedoch bei allen Versuchen *denselben Wert* des Gleichstromes, ob (bei konstanter Gleichspannung) Hochfrequenz überlagert wurde oder nicht. Dasselbe zeigt sich auch bei negativer Spitze.

Der beobachtete Hochfrequenzeffekt beschränkt sich also auf Vorgänge, die spontan beim Erreichen der Büschelgrenzspannung auftreten.

f) *Einfluß der Hochfrequenzenergie (Vorversuch)*

Durch Verringerung der Plattenzahl des Kondensators *C* (Fig. 2) konnte zunächst eine Wellenlänge von 5,6 m fest eingestellt werden. Durch Verändern des Röhrenheizstromes wurde bei gleicher Wellenlänge die überlagerte Hochfrequenzenergie variiert. Wenn die Glühlampe *G* schwach leuchtete, betrug der H.E. 6%, brannte sie normal, so stieg er auf 11%. Daraus konnte zunächst gefolgert werden, daß der H.E. von der Hochfrequenzenergie stark abhängig sei.

Es ist dabei angenommen, daß die Hochfrequenzenergie im gekoppelten Gleichstromkreis proportional sei derjenigen im Primärkreis; das ist aber selbst dann der Fall, wenn Frequenzänderungen vorgenommen werden, solange an der Anordnung, insbesondere am gegenseitigen Abstand der Koppelspulen, nichts verändert wird.

g) *Einfluß der Wellenlänge*

Die im Primärkreis erzeugte Hochfrequenzenergie wurde durch ein Differenzverfahren geschätzt, indem in den Stromkreis der Primärwicklung des die Anodenspannung liefernden Transformators ein Wattmeter gelegt wurde, dessen Ausschläge einmal beim Vorhandensein der Hochfrequenzschwingungen, das andere Mal beim Aussetzen

dieser Schwingungen (Verstimmen des Kreises durch Erdung über einen Kondensator) abgelesen wurden.

Aus Fig. 7, in der die Meßpunkte eingetragen sind, erkennt man die etwa exponentielle Abhängigkeit des HE. von der Energie der überlagerten Schwingung und außerdem das fast lineare Anwachsen dieses Effektes mit der Wellenlänge dieser Schwingung bis

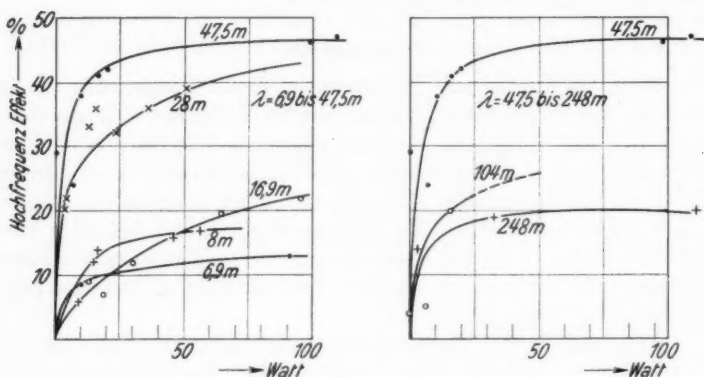


Fig. 7. Einfluß der Leistung

zu einem maximalen Werte, der einer Wellenlänge von etwa 52 m entspricht: von da ab sinkt der Effekt bis etwa $\lambda = 100$ m schnell und dann bis 250 m sehr langsam ab.

Bei 52 m und 50 Watt Primärenergie ist also die Überschlagnungsspannung nur etwa noch die Hälfte derjenigen, die sich ohne Überlagerung der Hochfrequenz ergibt.

Es entsteht aber nunmehr die Frage, welcher Teil dieser Hochfrequenzenergie in der Spitzenentladung selbst zur Wirksamkeit kommt, und insbesondere, ob diese Energie etwa eine Überlagerungsspannung zwischen Pl (Fig. 6) und Sp erzeugt, durch die die normale Zündspannung scheinbar erniedrigt werden kann.

Zunächst spricht der polare Charakter des Effektes dagegen, dann aber auch die Abhängigkeit von der Wellenlänge. Aus Fig. 6 geht hervor, daß die auf die Spitze übertragene Hochfrequenzenergie bei konstanter Einstellung nur allein von dem Potential an Pl abhängen kann. Vorversuche mit einer Glühlampe und mit einem unmittelbar an der Platte befestigten Al-Doppelstreifen als Elektrometer ergaben bei einer Primärenergie von 100 Watt ein Potential von etwa 100 Volt gegen Erde. Eine direkte Er-

niedrigung der Zündspannung durch die hochfrequente Überlagerung kommt also nicht in Frage.

h) Einfluß der Überlagerungsspannung

Die Messungen wurden nun in der Weise wiederholt und erweitert, daß nunmehr auch das Potential an *Pl* durch ein Goldblatt-

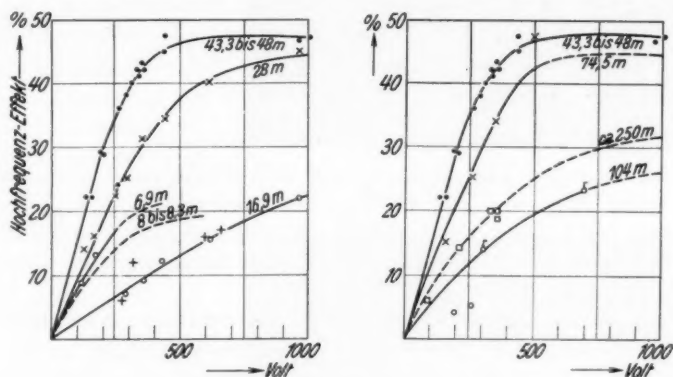


Fig. 8. Einfluß der Überlagerungsspannung

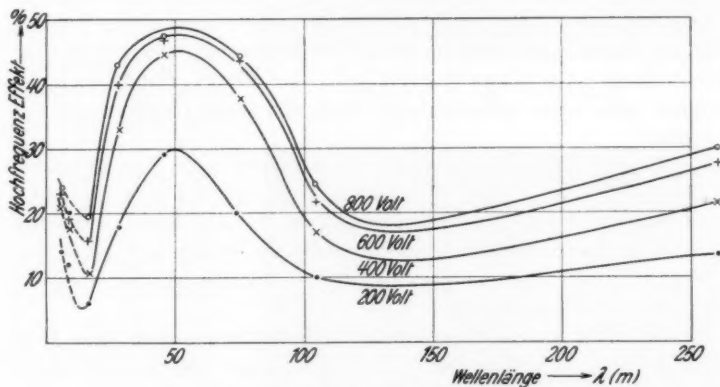


Fig. 9. Einfluß der Wellenlänge

elektrometer gemessen wurde, das später mit niederfrequentem Wechselstrom geeicht wurde. Da sich die Umgebung durch den Spitzengleichstrom stark auflud, wurde die Spannungsmessung vor jedem Versuch, ohne die Gleichspannung einzuschalten, vorgenommen. Die erhaltenen Meßpunkte sind aus Fig. 8 zu ersehen und in Fig. 9

wurden nun die aus den eingezeichneten Kurven der Fig. 8 in mehr oder weniger Annäherung sich ergebenden in- und extrapolierten Punkte aufgetragen und durch Kurven verbunden.

Aus den Werten der Fig. 9 kann man schätzen, daß eine kritische Wellenlänge in der Gegend von 50 m existiert, für die der HE. am größten ist, und daß diese kritische Wellenlänge unabhängig von der Intensität der überlagerten Schwingung ist. Bei dieser Wellenlänge wird bei einer hochfrequenten Überlagerung von nur 8% der Gleichstromzündspannung diese auf etwa ihre Hälfte herabgesetzt, bei 2% auf etwa $\frac{2}{3}$ ihres Wertes.

II. Der Hochfrequenzeinfluß im Vakuum

Im folgenden kam durchweg die Wellenlänge von $\lambda = 43,3$ m bei einem Heizstrom von 9,5 Amp. zur Verwendung. Mit diesen weiteren Versuchen war beabsichtigt, das sichtbare räumliche Gebiet der Spitzenentladung so zu vergrößern, daß Einzelheiten der Entladungsformen sichtbar werden.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Vakuumröhren angefertigt, in die je eine Spitze-Platte-Anordnung eingeschmolzen war; beide enthielten Luft, die eine von 5 mm Hg, die andere von 10 mm Hg; da sich qualitativ für die Röhre mit dem höheren Druck dasselbe zeigte, wie für die andere, so sollen im folgenden nur die mit der Röhre von 5 mm Hg beobachteten Erscheinungen beschrieben werden. Die 190 mm lange Röhre hatte einen Außendurchmesser von 34 mm; der Abstand der Nähnadelspitze von der Platte war 37 cm; die letztere hatte einen abgerundeten Rand und einen Durchmesser von 30 mm.

Schon bei niedriger Gleichspannung zeigt sich das charakteristische positive Büschel der Spitzenentladung; bei einer gewissen Spannung schlägt diese Entladungsform in die Glimmentladung über: ein positiver Lichtkranz umgibt die Nadel auf einer bestimmten Länge und auf der Platte erscheint der charakteristische Kathodenfleck mit Dunkelraum.

Der Einfluß der überlagerten Hochfrequenz zeigte sich jetzt sehr deutlich, indem bereits bei ganz niedriger Gleichspannung — bei der vorher an der Spitze kaum etwas zu sehen war — beim Einschalten der Hochfrequenz Glimmentladung mit Kathodenfleck und Dunkelraum auftrat; außerdem entstand in dem Raum zwischen Kathode und Anode eine dunkelblauviolett bis rot leuchtende Entladung mit schön ausgeprägter Schichtung.

Zu den folgenden 6 Lichtbildern (Figg. 10—15) ist zunächst zu bemerken, daß sich zwei Arten von Reflexen mehr oder weniger

störend bemerkbar machen: erstens Reflexe an der Glaswand („doppelte Elektroden“) und zweitens Reflexe des Entladungsleuchtens an der Plattenelektrode (z. B. Fig. 11).

Die reine Hochfrequenzentladung (Fig. 10) erschien — wahrscheinlich infolge von Druckschwankungen — nicht immer; sie war wenig lichtstark; die Nadel war mit einer mattblauen Schicht belegt, auch der dünne Kathodenfleck ist blau, der rötliche Mittelteil ist (im Lichtbild kaum erkennbar) geschichtet.

Wird nun die Röhre ohne Überlagerung von Hochfrequenz nur mit Gleichspannung beschickt (Nadel positiv), so setzt bei etwa 2000 Volt Röhrenspannung die positive Spitzenentladung in Form eines kurzen, rötlichblauen Strahlenkegels an der Spitze ein, während an der Platte keine Entladung sichtbar ist. Der Kegel rückt mit wachsender Stromstärke gegen die Kathode vor, die Spannung steigt, im Kegel ist eine Schichtung bemerkbar (Fig. 11).

Nunmehr sinkt bei weiterer Stromsteigerung die Spannung, die

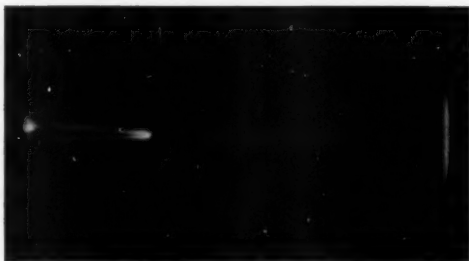


Fig. 10. ($\frac{1}{2}$ Min. Belichtung)



Fig. 11. ($\frac{1}{3}$ Min. Belichtung)

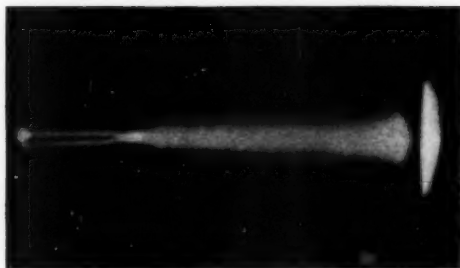


Fig. 12. ($\frac{1}{3}$ Min. Belichtung)

Nadel überzieht sich mit einem kurzen violetten Saum, die Spitze ist von einer hellen, positiven kugeligen Glimmschicht (geschichtet)

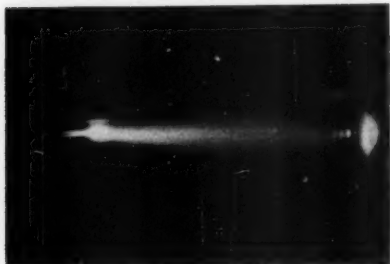


Fig. 13. ($\frac{1}{2}$ Min. Belichtung)

überzogen, der positive Strahlenkegel ist fast verschwunden, ein schwacher Kathodenfleck erscheint, vor dem sich eine geschichtete rötliche Entladungsspitze ausbildet (Fig. 13; Spannung etwa 1250 Volt).

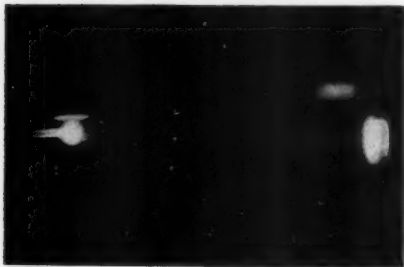


Fig. 14. ($\frac{1}{2}$ Min. Belichtung)

Nach einem kurzen Übergangsstadium, das durch gänzliches Fehlen des rötlichen Mittelteiles und weiteres Anwachsen des blauen Kathodenfleckes (negatives Glimmlicht) bei absinkender Spannung gekennzeichnet ist, geht die Entladung nunmehr (etwa 800 Volt) in die reine Glimmentladung (Fig. 14) über: bei starkem Energieübergang ist ein dicker Kathodenfleck entstanden, die positive Schicht liegt hell leuchtend, kugelförmig um die Spitze (etwa 700 Volt).

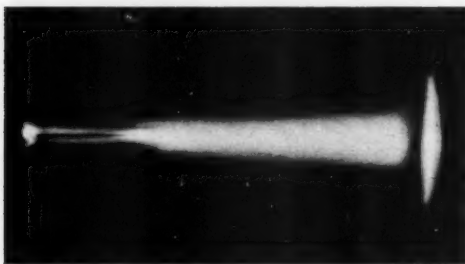


Fig. 15. ($\frac{1}{2}$ Min. Belichtung)

Wird die Stromstärke nur so gering gewählt, daß eine reine positive Spitzenentladung bei etwa 2000 Volt ohne Kathodenfleck vorliegt (Fig. 11) und wird nunmehr *Hochfrequenz* überlagert, so ergibt sich die Ent-

ladungsform der Fig. 12. Hier ist, auch gegenüber Fig. 10, vor allem das Entstehen eines starken, ausgedehnten blauen Kathodenfleckes zu bemerken, ferner eine lichtstarke, violette geschichtete

positive Säule und ein starker, blauer Nadelsaum; die Spannung ist auf etwa 1000 Volt abgesunken; wenn man also auch nicht von einer reinen Glimmentladung sprechen kann, so doch von einem Umschlag in eine neue Entladungsform, die der Glimmentladung im wesentlichen entspricht.

Wird die bei 700 Volt brennende Glimmentladung (Fig. 14) selbst mit Hochfrequenz überlagert (Fig. 15), so erkennt man das Typische dieser „überlagerten Glimmentladung“ an der Breitenausdehnung des negativen Glimmlichtes und an der starken und scharf begrenzten Säule, die keine Schichtung mehr zeigt; die positive Glimmkugel ist hier verschwunden; die Spannung ist auch hier 700 Volt.

Bei *negativer* Spitzenentladung überzieht sich die Spitze bei etwa 750 Volt mit einem schwachen bläulichen Saum, der durch



Fig. 16.
Vergr. 1:35

ohne HE.

Leitz, Objekt Nr. 3
Periplan Ok. 12mal
1 Min. Belichtung

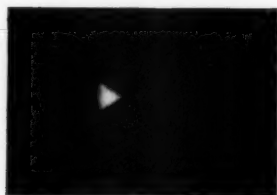


Fig. 17.
Vergr. 1:35

mit HE.

Überlagerung der Hochfrequenz nur intensiviert wird; auch hier springt die Entladung bei Vergrößerung der Stromstärke in die negative Glimmentladung über (etwa bei 550 Volt): es erscheint plötzlich an der Spitze eine halbkugelförmige Kuppe, die nach und nach (Hehlsches Gesetz) die Nadel überzieht. Wird jetzt Hochfrequenz hinzugeschaltet, so hat man nur den Eindruck, daß sich die Entladungsform der Fig. 10 diesem Vorgang optisch überlagert.

Fig. 16 ist eine mikroskopische Aufnahme der positiven Spitzenentladung in einem Stadium, das dem der Fig. 11 entsprechenden vorausgeht: das negative Glimmlicht überzieht haubenförmig die Spitze (42). Durch das Hinzuschalten der Hochfrequenz (Fig. 17) zieht sich das Glimmlicht gegen die positive Elektrode hin zu einem spitzen Kegel zusammen, aus dem ein positiver Büschelstiel austritt. Auch bei atm. Druck sieht man eine ähnliche Erscheinung (200fache Vergrößerung: Leitz-Objektiv Nr. 3, Leitz-Periplan Ok. 20mal).

D. Versuch einer theoretischen Deutung des Effektes

Es ist bekannt, daß die bei atm. Druck an der Spitze auftretenden Schichten, mikroskopisch betrachtet, die gleichen sind, wie die bei der Glimmentladung im Vakuum sich zeigenden makroskopischen Schichten (43): in der Hauptsache Kathodendunkelraum, Glimmsaum und negatives Glimmlicht. Der Unterschied zwischen der positiven und der negativen Spitzenentladung ist nur der, daß bei der ersteren die Reihenfolge die gleiche ist wie an der Kathode der Glimmentladung, bei der letzteren die umgekehrte Reihenfolge vorhanden ist. Die Kathode besteht aber bei der positiven Spitzenentladung aus den Molekülen des Gases (44). Die Elektronenquelle



Fig. 18

der Stoßionisierung ist hier nicht wie bei der negativen Spitze vorwiegend das Kathodenmaterial, sondern das Gas. Dadurch wird von vornherein die positive Spitzenentladung durch eine gewisse Labilität vor der negativen ausgezeichnet sein. In Fig. 18 ist das schematisch angedeutet: die natürliche Reihenfolge der Schichten in Fig. 18a ist stabil; durch die Einwirkung elektrischer Schwingungen wird die labile Entladungsform gemäß Fig. 18b verhältnismäßig leicht in die Form der normalen Glimmentladung gemäß 18c übergeführt, in der die kathodischen Entladungsteile, insbesondere das negative Glimmlicht, sich unmittelbar an der Kathode absetzen. Ist diese Form selbst unstabil (atm. Druck), so kommt es zu einer Funken- oder Lichtbogenentladung.

Es liegt nun in Anlehnung an die am Anfang dieser Arbeit beschriebenen früheren Versuche und deren Deutungen nahe, auch hier diejenige Energie, die den Anstoß zur Herausführung aus der Labilitätslage gibt, in einer „Pendelionisierung“ zu suchen, die von gewissen, durch die aufgedrückten Schwingungen in Resonanz kommenden Trägern der Entladung herrührt.

Sollen aber freie Schwingungen in der Entladungsbahn möglich sein, so müßten Nullstellen des Gradienten existieren, an denen sich das Vorzeichen der elektrischen Kraft umkehrt; solche Stellen sind jedenfalls bei der Glimmentladung im Faradayschen Dunkelraum und im negativen Glimmlicht, sowie auch in der geschichteten positiven Säule gefunden worden (45).

In der Nähe (x) der Nullstelle ist daher die Feldstärke (a^2 ein positiver Faktor):

$$E = -a^2 x$$

und die Gleichung der freien Schwingungen eines Trägers von der Masse m und der Ladung e wird:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + a^2 e x = 0,$$

woraus sich die Schwingungszahl: $\nu = a \sqrt{\frac{e}{m}}$ ergibt.

Um die Größenordnung von ν bei der Spitzenentladung roh abzuschätzen, schließen wir aus den bekannten Ähnlichkeitssätzen von der Entladung bei etwa 2 mm Druck auf diejenige bei 1 Atm.; bei diesem Druck würde demnach die Schwingungszahl

$$\sqrt{\frac{760}{2}} = 19,5 \text{ mal}$$

so groß werden wie bei 2 mm.

Wird der Abfall des Gradienten: $-\frac{E}{x} = a^2$ etwa der entsprechenden Größe in der geschichteten positiven Säule, die bei der Entladung in Wasserstoff bei etwa 2 mm Druck auftritt, gleichgesetzt (46), so ergibt sich eine Differenz von einigen Volt/cm auf einer Distanz von einigen Millimetern Länge. In elektrostatischem Maß erhält man etwa: $a^2 = 0,025$ oder $a = \text{etwa } 0,16$. Entsprechend würde sich für diese Größe bei 760 mm Druck der Wert: $19,5 \cdot 0,16 = 31$ ergeben.

Die Größe e/m beträgt für ein einfach geladenes Sauerstoffmolekül etwa 310 elektromagnetische Einheiten. Für ein größeres Ion, das z. B. aus 30 Molekülen Sauerstoff besteht (Clusterion) wäre mithin $\frac{e}{m} = 10$ elektromagnetische Einheiten $= 3 \cdot 10^{11}$ elektrostatische Einheiten und man erhält:

$$\nu = 31 \sqrt{30 \cdot 10^{10}} = 1,7 \cdot 10^7,$$

entsprechend einer Wellenlänge von etwa 18 m.

Man kommt also in die Größenordnung der gemessenen Wellenlängen, wenn man die Anwesenheit größerer, einfach geladener Ionen in einem Entladungsteil geringer Feldveränderung um eine Nullstelle annimmt.

E. Hochfrequenzeinfluß bei Anwesenheit von Isolationsmaterial

Wir betrachten im folgenden nicht mehr die positive, sondern die *negative* Spitzenentladung; an dieser hatte sich bei unseren Versuchen keinerlei Beeinflussung durch hochfrequente Überlagerungen gezeigt.

Dieser Sachverhalt wird jedoch anders, wenn die positive Platte mit einem undichten Isoliermaterial bedeckt wird.

Die folgenden Versuche sind an einer kleinen Spitze-Platte-Anordnung mit Gleichspannungen bis 12 kV durchgeführt worden: Cu-Platte von 30 mm Durchmesser mit abgerundetem Rand; Entfernung der Nähnadelspitze von der Platte etwa 1 cm. Als Isoliermaterial kamen Glimmerplatten von 5 cm Durchmesser zur Verwendung.

Wurde ein Glimmerblatt von 0,02 mm Dicke mit Paraffin auf die Platte aufgeschmolzen, so war bis zu einer Spannung > 10 kV auch im Dunkeln nicht die geringste Entladung zu erkennen.

Wurde nun, der Spitze gegenüber, mit einer Nähnadel ein kleines Loch in das Glimmerblatt gestochen, so trat an der Spitze schon bei mäßigen Spannungen ein schwaches, am Loch starkes Glimmen auf. Wurde nun in der Schaltung nach Fig. 6 (aber mit negativem Potential an der Spitze) Hochfrequenz überlagert, so entstanden sofort heftige Überschläge zwischen Loch und Spitze.

Wurde die Spannung bei eingeschalteter Hochfrequenz nur so hoch eingestellt, daß noch kein Überschlag eintrat, so war ein starker Sprühkegel am Loch erkennbar, der im allgemeinen nicht direkt auf die Spitze zu gerichtet war.

Diese „Trichterentladung“ benimmt sich also der Hochfrequenzüberlagerung gegenüber ähnlich, wie die positive Spitzenentladung.

Bei diesen Entladungen spielt die *Ionenadsorption* eine große Rolle; bei Versuchen mit undurchlochten, 0,07 mm starken Glimmerblättchen, die bis zu den höchsten Spannungen bei ausgeruhtem Auge nicht die leiseste Andeutung einer Leuchtentladung ergeben, war die Oberfläche stark aufgeladen. Wurde jedoch statt des Gleichstromes *Wechselstrom* von 8 kV eff. eingeschaltet, so entstand an der Spitze eine deutliche Entladung und beim Überlagern der Hochfrequenz eine Leuchtverstärkung mit einem von der Spitze ausgehenden geradlinigen Büschel.

Diese Wechselstromentladung ist nicht etwa — wie man sich leicht durch Rechnung überzeugen kann — durch Verschiebungsströme verursacht, sondern im Moment des Einschaltens wird die Oberfläche des Glimmers mit dem normalen Spitzenstrom J so aufgeladen, als ob es sich um einen Plattenkondensator (Kapazität K)

zwischen Glimmoberfläche und positiver Platte handeln würde; dieser Strom wird Null, wenn die Anfangsspannung v_0 erreicht ist. Es läßt sich unschwer ableiten, daß beim Einschalten von Wechselstrom mit rechteckiger Kurvenform (Halbperiode τ) im Mittel der Strom:

$$i_m = \frac{2J}{\lg \frac{1}{T}} \frac{1-T}{1+T}$$

fließt, wo $T = e^{-\frac{C v_0}{K} \tau}$. Darin ist C die Konstante im normalen Spitzenstrom: $i = C v_0 (v - v_0)$.

Da in unserem Falle $T \sim 1$ ist, so ist auch $i_m \sim J$, d. h. es fließt im Mittel der *normale Spitzenstrom*.

Bei Gleichstrom bleibt die anfängliche Aufladung mit dem Potential v_0 bestehen, es fließt kein Strom und es hat sich eine ruhende Doppelschicht am Glimmer ausgebildet.

Während also an allen Stellen der Oberfläche der positiven Platte die positive Ladung durch eine ihr fast unmittelbar gegenüberliegende negative Ladung neutralisiert wird (so daß in der Nähe der Glimmoberfläche die von diesen Ladungen herrührenden Felder verschwinden), *fehlt* diese Kompensation überall dort, wo Löcher oder Risse im Isoliermaterial enthalten sind. In der Nähe eines solchen Loches ist also, im Gegensatz zur Umgebung, eine hohe Feldstärke vorhanden und die Vorbedingungen zur Entladung sind mithin dieselben, wie diejenigen an einer positiven Spitze, die statt des Systems: Platte + durchlochten Glimmer, an den Ort des Loches gestellt wird.

Der Name „Trichterentladung“ hat daher wohl nur phänomenologisch eine Berechtigung, während die Mechanik der Entladung durchaus die Mechanik der „positiven Spitzenentladung“ ist.

Eine Trichterentladung erscheint nur dann, wenn eine Aufladung der Glimmoberfläche erfolgt; wenn man daher an Stelle der negativen Spitze eine Platte setzt, so tritt nicht die geringste Entladung in der Glimmeröffnung auf. Hingegen sieht man bei Anwendung der negativen Spitze schon bei weit niedrigeren Spannungen auch bei Tageslicht aus der Öffnung einen dünnen, unruhig auf einer Kegelfläche streuenden leuchtenden Faden hervorkommen.

Atmet man durch ein Glasröhrchen gegen die Glimmerfläche, so verschwindet der Faden für eine Weile, um wieder hervorzutreten, wenn die Fläche wieder trocken ist; atmet man gegen die linke Hälfte, so neigt sich der Leuchtpinsel gegen die rechte.

Man kann die Beobachtung machen, daß diese zischende Büschelentladung bei einer bestimmten maximalen Spannung plötzlich in eine unhörbare Entladung übergeht, die *ohne* Büschel auf einen im Loch hell leuchtenden Punkt beschränkt ist. Es wird in diesem Falle offenbar eine so große negative Elektrizitätsmenge von der Umgebung der Glimmroberfläche nach dem Loch zu eingesaugt, daß dort die Oberflächenentladung den Charakter eines Lichtbogens angenommen hat und die Voraussetzungen zur Entstehung einer positiven Spitzenentladung infolge des Fehlens der Kompensationsladungen in der Nähe des Loches nicht mehr vorhanden sind.

In diesem Stadium fehlt jeder Hochfrequenzüberlagerungseffekt.

Aber auch *ohne* Überlagerung von Hochfrequenz waren öfters heftige Überschläge vom Trichter aus nach der negativen Spitze

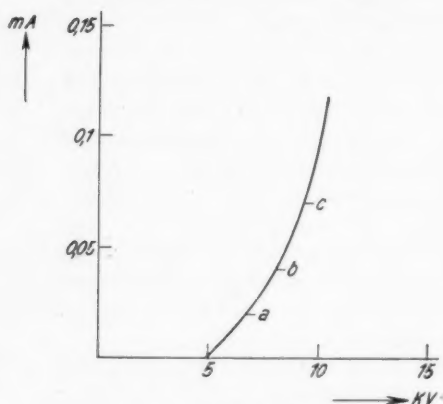


Fig. 19.

Charakteristik der Trichterentladung

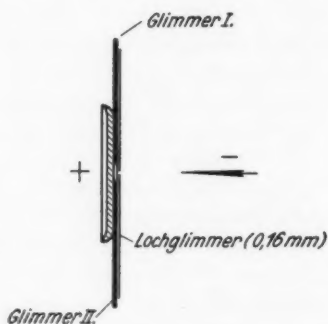


Fig. 20

zu beobachten, wenn ursprünglich, d. h. bei etwas niedrigerer Spannung, „Fadenentladung“ zu sehen war; wurde die Spannung dann noch weiter *erhöht*, so *hörten die Überschläge wieder auf*, im Trichter sah man dann dabei den ruhig brennenden Lichtbogenpunkt.

Es existiert also bei der „Trichterentladung“ ein Zwischengebiet mit unterwertiger Büschelgrenzspannung! (Fig. 19.)

Die Charakteristik dieser Entladung ist für dicke (0,17 mm) und dünne (0,035 mm) Glimmerschichten fast dieselbe und entspricht gleichfalls derjenigen der positiven Spitzenentladung. Bei dem der Fig. 19 entsprechenden Versuch entstand bei *a* zuerst der leuchtende Faden, bei *b* begannen die Funkenüberschläge, bei *c* hörten sie

wieder auf und von c ab sah man den Lichtbogenpunkt im Trichter; erst bei 0,19 mA schlug dann die Funkenstrecke erneut über.

Um zu untersuchen, welche Erscheinung dem unterwertigen Überschlag im Zwischengebiet zugrunde liegt, wurde das gelochte Glimmerblatt durch 2 Glimmerunterlagen von der Platte entfernt gehalten (Fig. 20.) Bei niedriger Spannung erkennt man dann den positiven Fadenfunken und gleichzeitig, wenn man zwischen den beiden Glimmerunterlagen seitlich hindurchsieht, ein feines Fünkchen, das von dem rückwärtigen Ende des Loches nach der Platte überschlägt.

Es wurde nun vermutet, daß dieses Fünkchen bzw. dasjenige, das das Glimmerloch durchsetzt, der Ausgangspunkt von hochfrequenten Schwingungen wird und dadurch die am Trichter vorhandene positive Spitzenentladung so beeinflußt, daß die von den vorhergehenden Versuchen bekannten Überschläge auftreten.

Um das zu prüfen, wurden die inneren Ränder des Loches durch schwarze Tusche leitend gemacht; die folgenden Versuche wurden bei konstanter Spannung von etwa 8 kV durchgeführt:

Wurde das Glimmerblatt mit dem leitend gemachten Loch einfach auf die Platte aufgelegt, so konnte man bis 12 kV keinen Überschlag feststellen; hebt man jedoch das Glimmerblatt nur um eine Spur von seiner Unterlage ab, so entstehen sofort kräftige Überschläge, auch bei einer Spannung von 8 kV.

Wurde zur Distanzierung ein zweites Glimmerblatt mit kreisrundem Ausschnitt eingeschoben, so war unterhalb 8 kV Fadenfunken und Zischen festzustellen; bei 8 kV entstanden regelmäßig Überschläge. Statt nun durch Erhöhung der Spannung auf 8 kV diese Überschläge auszulösen, ist das auch auf eine wesentlich andere Art möglich: man überlagert bei derselben Spannung mit Hochfrequenz.

Es gibt nun aber auch noch eine dritte Art, um bei 8 kV diese Überschläge einzuleiten! Wird nämlich die Zuleitung zur positiven Platte durch eine kleine Funkenstrecke unterbrochen, so daß daselbst winzige Fünkchen entstehen, die durchaus dasselbe Aussehen hatten, wie diejenigen, die von der Rückseite des Loches zur Platte (in einem der vorhergehenden Versuche) übergingen, so entstehen ebenfalls sofort bei etwa 8 kV kräftige Überschläge. Man kann also wahlweise eine der drei verschiedenen Erregungsmethoden anwenden, um die Erscheinung auszulösen.

Besonders gut reproduzierbare Resultate erhält man, wenn das Loch mit Tusche oder Graphit gut ausgefüllt ist und das Glimmerblatt auch auf seiner Rückseite mit Tusche leitend gemacht wird.

Bei *höchster* Spannung läßt sich durch einen vorgeschalteten Stoßfunken, wenn das Glimmerblatt gut an der Platte anliegt, kein Überschlag erzielen, weil ja bei dieser hohen Spannung der Fadenfunke fehlt (Gebiet *bc* in Fig. 19). Sobald aber das Glimmerblatt von seiner Unterlage abgehoben wird, die Ladung also nicht direkt abfließen kann, ist der Charakter der Entladung der des Gebietes *ab* und die Stoßfunken, die von der leitenden Rückseite des Glimmers nach der Platte nunmehr einsetzen und zur Quelle von Hochfrequenzschwingungen werden, die die positive Trichterentladung überlagern, geben nunmehr Veranlassung zu den unterwertigen Überschlägen.

F. Zusammenhang des H.E. mit anderen Beobachtungen

a) Wie bereits zu Anfang dieser Arbeit ausgeführt wurde, ist bei technischen Messungen der Überschlagsspannung an *Funkstrecken* mehrfach auf den Einfluß der Vorentladungen aufmerksam gemacht worden. Wir können nunmehr aus den vorstehenden Versuchen folgern: ein unterwertiger Überschlag ist bei einer Elektrodenanordnung dann zu erwarten, wenn an einer der beiden Elektroden eine positive Vorentladung vorhanden ist und wenn gleichzeitig eine Hochfrequenzüberlagerung genügender Energie auftritt.

Bei der Prüfung von Isoliermaterialien können auch negative Vorentladungen an einer der beiden Elektroden zu Aufladungen und mittelbar zur Stoßfunkenerrregung und Hochfrequenzerzeugung Veranlassung geben (47); an der Grenze zwischen Isoliermaterial und positiver Elektrode sich einstellende Trichtereffekte können dann unterwertige Überschläge einleiten.

b) Eine interessante Störungsursache bei der sogenannten „Elektrofilterung“, d. h. der Befreiung von Industriegasen von den sie verunreinigenden Schwebstoffen auf elektrischem Wege (48), ist die sogenannte „Staubionisation“ (49). Der Vorgang bei der Elektrofilterung besteht in einer unipolaren Aufladung dieser Schwebeteilchen mit Hilfe einer Gleichstromkoronaentladung und einer elektrischen Abscheidung der aufgeladenen Teilchen in einem Gleichspannungsfeld. Ist die abgeschiedene Schicht nun sehr trocken (hohe Temperatur des Gases), so bildet sie meist einen vorzüglichen Isolator, der in Plattenform auf der *positiven* Abscheideelektrode aufliegt, während ihr gegenüber die negative Spitzenentladung (Korona eines ausgespannten Drahtes) die Aufladung ihrer Oberfläche besorgt. Da diese aus Staub bestehende Schicht nicht dicht ist, so treten aus ihr eine große Zahl von Trichterentladungen hervor, die unter Umständen eine Vergrößerung der normalen Betriebsstromstärke zur Folge haben.

Was nun in der Elektrofiltertechnik unter „Staubionisation“ verstanden wird, ist nicht diese etwaige Vergrößerung des Gesamtstromes, sondern die unangenehme Tatsache, daß man die zur Reinigung der Gase notwendige Spannung nicht mehr erreichen kann, weil vorzeitige, starke Überschläge auftreten.

Der Erklärung dieses Effektes (49) als einer der positiven Spitzenentladung äquivalenten Trichterentladung mit überlagerter, im Trichter entstehender Hochfrequenzschwingung haben Mierdel und Seeliger entgegengehalten (50), daß Schwingungen, die durch Funkenüberschläge in der Staubschicht entstehen können, deshalb kaum eine Rolle spielen könnten, weil folgender Versuch dagegen spreche: wird die Staubschicht mit einem metallischen Deckel überdeckt, so wird sie zwar immer noch von Funken durchquert, die aber nunmehr, zum Unterschied gegen die unbedeckte Schicht, keinerlei Herabsetzung der Überschlagsspannung zur Folge haben. Das steht nun keineswegs im Widerspruch mit der obigen Erklärung der Staubionisation, im Gegenteil: eine unterwertige Überschlagsspannung kann sich bei lückenlos (metallisch) überdeckter Staubschicht niemals herausbilden, weil eine Entladung mit dem Charakter der positiven Spitzenentladung jetzt völlig fehlt.

Der bei der Elektrofilterung auftretende Effekt stellt sich demgemäß nach unseren Untersuchungen prinzipiell so dar, wie es in Fig. 21 angedeutet ist:

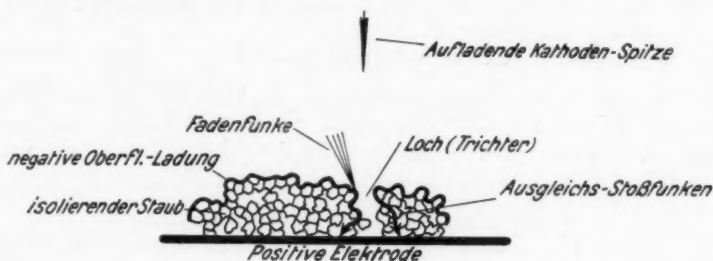


Fig. 21

Die hochisolierende Staubschicht wird von der Kathodenspitze durch Ionenadsorption negativ aufgeladen und bildet mit der Anode zusammen eine Doppelschicht; an undichten Stellen kann die bereits früher beschriebene Trichterentladung mit charakteristischem zischendem Fadenfunken entstehen (in Elektrofiltern leicht zu beobachten). Ist die Energie eines den Ausgleich der Oberflächenladungen in unmittelbarer Nähe des „Loches“ bewirkenden Stoßfunkens groß genug,

um die notwendige hochfrequente Überlagerungsspannung zu erzeugen, so schlägt die instabile, empfindliche, positive Spitzenentladung (Fadenfunke) in die stabile Funkenentladung (unterwertiger Überschlag) um. Wird durch Feuchtigkeitszugabe die Schicht leitfähiger gemacht (Wassereindüsen), so kann an Stelle des Stoßfunkens eine Kriechentladung ohne Hochfrequenzerzeugung treten, d. h. die Störung wird beseitigt.

Bei diesem Vorgang können selbstverständlich auch noch sekundäre Wirkungen auftreten, z. B. können auch die dielektrischen Eigenschaften des Staubes eine Rolle spielen, so zwar, daß an gewissen Stellen die Feldstärke im kapillaren Luftzwischenraum besonders hoch wird und dort die Stoßfünkchen bevorzugt auftreten.

c) Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß ähnliche Wirkungen auch gewissen Formen von *Blitzschlägen* zugrunde liegen können; für die größte Zahl der Blitzschläge ist die Erde Anode. Das an Spitzen, Blitzableitern, Freileitungen, nassen Bäumen und an den Kuppen der Berge entstehende sogenannte St. Elmsfeuer (51) kommt daher meist einer positiven Spitzenentladung gleich; daß dabei unvollkommene Kontakte in der Leitung zur Erde Stoßfunken ermöglichen, daß auch Aufladungserscheinungen durch Hitze ausgetrockneter, isolierender Materialien vorkommen und daß daher die Vorbedingungen zu „unterwertigen Blitzschlägen“ in vielen Fällen vorhanden waren, ist wohl sehr wahrscheinlich und müßte wohl als Faktor bei der Beurteilung künftiger Blitzschläge herangezogen werden (52).

G. Eine technische Anwendung

des beobachteten polaren Effektes ist ein Gleichrichterventil, das im wesentlichen aus einer Spitze und einer Platte besteht und dem man (z. B. durch einen vorgeschalteten Löschfunken) Hochfrequenz überlagert.

H. Ergebnis

Es hat sich im vorstehenden gezeigt, daß die Hochfrequenzempfindlichkeit der positiven Spitze die Ursache der von Jaumann beobachteten unterwertigen Überschläge war; seine Auffassung, daß der Effekt außer von der Spannung selbst noch von ihrem zeitlichen Differentialquotienten abhängt, ist in dieser Form, die dem Gesetz der konstanten Funkenspannung nachgebildet ist, gewiß nicht richtig; trotzdem bleibt Jaumann das Verdienst, auf Grund seiner einfachen Beobachtungen gerade den wesentlichen Effekt, die Unterwertigkeit positiver Spitzenentladungen, entdeckt zu haben.

Literatur

- 1) G. Jaumann, Wiener Sitz.-Ber. **98**. S. 765. 1888.
- 2) W. Deutsch, Ztschr. f. techn. Phys. **6**. 9. S. 436. 1925.
- 3) G. Jaumann, a. a. O. S. 18.
- 4) Über eine Ausnahme dieser Anschauung vgl. K. R. Johnson, *Drud. Ann.* **3**. S. 460. 1900.
- 5) Vgl. auch: G. Jaumann, *Wied. Ann.* **55**. S. 656. 1895, wo bereits von „excitierenden elektrischen Wellen“ gesprochen wird.
- 6) K. Wesendonek, *Wied. Ann.* **39**. S. 608. 1890.
- 7) J. J. Thomson, „Elektrizit.-Durchgang in Gasen“. Leipzig 1906. S. 373 ff.
- 8) W. Deutsch, a. a. O.
- 9) E. R. Wolcott, *Phys. Rev.* **NS. 12**. Nr. 4. Okt. 1918.
- 10) Die mit heißem und daher gut isolierendem Staub bedeckte, geerdete Elektrode der Elektrofilter zeigt diese Erscheinung, die unter Umständen unangenehme Betriebsstörungen hervorrufen kann, besonders stark, aber geringe, den Gasen zugegebene Feuchtigkeit bringt sie zum Verschwinden.
- 11) W. Deutsch, a. a. O. S. 434 ff.
- 12) L. Inge u. A. Walther, *Arch. f. El.* **21**. S. 209. 1928.
- 13) K. Nakanishi, *Res. Electrot. Lab. Tokyo*. 69 S. 1931, ref. in *Physik. Ber.* **13**. S. 1891. 1932 und *Res. El. Lab. Tok.* 34 S. 1932, ref. in *Phys. Ber.* **14**. S. 661. 1933. Leider liegt die Übersetzung des vollständigen japanischen Textes, insbesondere der letzten Arbeit, die sich mit dem Durchschlag und Überslag unter Berücksichtigung dieser Hochfrequenzschwingungen beschäftigt, nicht vor.
- 14) H. Plesse, *Ann. d. Phys.* [5] **22**. S. 473. 1935.
- 15) H. Geismann, *Phys. Ztschr.* **36**. S. 4. 132. 1935.
- 16) A. Gemant, *Ztschr. f. Phys.* **78**. S. 240. 1932. Über eine darauf beruhende technische Anwendung vgl.: S. P. Tebrowski, *Phys. Ztschr. der Sowjetunion* **7**. H. 2. S. 213. 1935.
- 16a) Es wird in dieser Hinsicht auf folgende Literaturzusammenstellung verwiesen:

A. Atm. Druck (hierzu Literaturziffern 17—28)

- 17) J. Algermissen, *Ann. d. Phys.* **19**. S. 1007. 1906.
- 18) F. W. Peek, *Electrot. Ztschr.* S. 11 u. 246. 1916.
- 19) P. O. Pedersen, *Ann. d. Phys.* **71**. S. 317. 1923.
- 20) W. Rogowski, *Arch. f. El.* **16**. S. 496. 1926.
- 21) L. E. Reukema, *J. Americ. Inst. El. Eng.* S. 38. 1927.
- 22) J. Kampschulte, *Arch. f. El.* **24**. S. 525. 1930.
- 23) F. W. Peek, *Trans. Am. Inst. El. Eng.* **33**. S. 923. 1914.
- 24) E. Goebeler, *Arch. f. El.* **14**. S. 491. 1925.
- 25) H. Lassen, *Arch. f. El.* **25**. S. 322. 1931; dort auch ältere Literatur. Ferner F. Misere, *Arch. f. El.* **26**. S. 123. 1932. Ferner Literatur in: W. O. Schumann, „El. Durchbruchfeldstärke von Gasen“. Springer 1923. S. 22/23.
- 26) M. Toepler, *Arch. f. El.* **26**. 6. H. S. 429. 1932.
- 27) F. Müller, *Arch. f. El.* **28**. 6. H. S. 341. 1934.
- 28) G. Mierdel, *Handwörterbnch d. Naturw. Art.: El. Durchschlag* S. 296.

B. Vakuum (hierzu Literaturziffern 29—40)

- 29) H. Ebert u. E. Wiedemann, *Ann. d. Phys.* **49**. S. 1. 1893.
- 30) C. Gutton, Mitra u. Ilostalö, *Compt. rend.* 1923, sowie *Compt. rend.* **178**, S. 467. 1924.
- 31) F. Kirehner, *Ann. d. Phys.* **77**. S. 287. 1925. Weitere Versuche G. Rohde, *Ann. d. Phys.* [5] **12**. S. 569. 1932 u. *Phys. Ztschr.* **32**. S. 550. 1931.
- 32) Über eine andere Erklärung vgl.: E. Mauz u. R. Seeliger, *Phys. Ztschr.* **26**. S. 47. 1925. Vgl. aber auch R. Seeliger u. G. Mierdel, „Selbständige Entladungen in Gasen“. Leipzig 1929. S. 269.
- 33) H. Gutton, *Ann. de Phys.* **13**. S. 62. 1930; weitere Literatur: F. Kirehner, *Ann. d. Phys.* **7**. S. 798. 1930.
- 34) C. Gutton, *Compt. rend.* **190**. Nr. 14. S. 844. 1930; C. Gutton u. G. Beauvais, *Compt. rend.* **194**. S. 338. 1932.
- 35) E. W. Gill u. R. H. Donaldson, *Phil. Mag.* [7]. **12**.
- 36) A. Güntherschulze, *Phys. Ber.* **13**. S. 711. 1932.
- 37) W. Spielhagen, *Phys. Ztschr.* **34**. S. 164. 1933.
- 38) A. Székely, *Ann. d. Phys.* [5] **20**. H. 3. S. 279. 1934.
- 39) H. Norinder, *E. T. Z.* **56**. S. 398. 1935.
- 40) E. Mauz u. R. Seeliger, *Phys. Ztschr.* **26**. S. 47. 1925.
- 41) F. Holborn, *Ztschr. f. Phys.* **6**. S. 329. 1921.
- 42) J. Stark, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.* **6**. S. 129. 1904.
- 43) E. Warburg, *Verh. d. deutsch. phys. Ges.* **6**. S. 209. 1904; *Jahrbuch d. Radioaktiv.* **6**. S. 181. 1909.
- 44) J. J. Thomson, „El. Durchgang in Gasen“, S. 428. Leipzig 1906.
- 45) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, *Phys. Rev.* **24**. S. 597; J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **18**. S. 441. 1909. Vgl. G. Gehlhoff: in Grätz, *Handbuch d. El. u. d. Magn.* **3**. S. 833. Leipzig 1923.
- 46) J. J. Thomson, „El. Durchgang in Gasen“. S. 456. Leipzig 1906.
- 47) Vgl. S. 197 und Fußnote 13).
- 48) Zusammenfassende Darstellungen z. B.: W. Deutsch, *Ztschr. f. techn. Phys.* **6**. Nr. 9. S. 423. 1925; **7**. Nr. 12. 1926; *Hdb. d. phys. u. techn. Mech.* **6**. 1928; G. Mierdel, *Ztschr. f. techn. Phys.* **15**. Nr. 5. S. 169. 1934.
- 49) W. Deutsch, *Ztschr. f. techn. Phys.* **6**. Nr. 9. S. 434. 1925.
- 50) G. Mierdel u. R. Seeliger, *Arch. f. El.* **20**. 3. H. S. 162. 1935.
- 51) Vgl. z. B.: K. Kähler, *Luftelektrizität* II. Aufl. Sammlung Götschen 1921.
- 52) Über die bei Blitzen beobachteten Vorentladungen vgl.: B. F. J. Schönlund u. H. Collens, *Proc. Roy. Soc. A.* **143**. S. 654. 1934 u. B. Walter, *Ann. d. Phys.* **22**. S. 421. 1935.

Frankfurt a. M., Marienstr. 9.

(Eingegangen 15. Februar 1936)

Der Formantbegriff
Von Oskar Vierling

(Mitteilung aus dem Institut für Schwingungsforschung
an der Technischen Hochschule Berlin)

(Mit 13 Figuren)

Inhalt: 1. Geschichtliches. — 2. Entstehung und Eigenschaften des Formanten. — 3. Die künstliche Erzeugung von Klängen mit Formanten. — 4. Abhängigkeit des Formanten vom erzeugenden Klang. — Zusammenfassung.

1. Geschichtliches

Obwohl durch Stumpf¹⁾ der Formant definiert wurde, wird in der Literatur der Ausdruck „Formant“ immer wieder in den verschiedensten Bedeutungen gebraucht. Es erscheint deshalb zweckmäßig, noch einmal eine einheitliche Darstellung des Formantbegriffs zu geben. Ferner sollen auch die Eigenschaften diskutiert werden, deren Kenntnis notwendig ist, um Nachbildungen von Klängen herzustellen, die Formanten enthalten. Zur klareren Darstellung ließ es sich nicht vermeiden, die für den periodischen Vorgang an sich selbstverständlichen mathematischen Zusammenhänge gelegentlich nochmals anzuführen.

Helmholtz²⁾ hat festgestellt, das der charakteristische Vokalklang durch Teiltöne³⁾ entsteht, die in einem ganz bestimmten Gebiet besonders stark auftreten. Diese Teiltöne finden sich in einem Bereich von absoluter Tonhöhe, der je nach den einzelnen Vokalen verschieden liegt. Von Helmholtz wurden so die den Vokalklang bestimmenden Elemente festgestellt.

1) Carl Stumpf, Die Sprachlaute. Verlag von Julius Springer, Berlin 1926.

2) Hermann von Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Verlag von Friedr. Vieweg, Braunschweig 1862.

3) Bei der Bezeichnung „Teiltöne“ ist der Grundton der erste Teilton, die Oktave der zweite, die dritte Harmonische der dritte, usw. Mit „Obertönen“ werden die höheren Harmonischen eines Grundtons bezeichnet, wobei der Grundton die Ordnungszahl 0 hat, die Oktave als der erste Oberton, die dritte Harmonische als der zweite Oberton, usw. bezeichnet wird.

Willis¹⁾ und Hermann²⁾ dagegen kamen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, daß für die Vokale bestimmte Töne maßgebend sind, die Hermann als Mundtöne bezeichnete. Der Vokalklang soll danach durch gedämpfte Schwingungen gebildet werden, wie sie Willis bei der Synthese anwandte, und Hermann in seinen Oszillogrammen feststellte. Hermann prägte für diese Töne, die auch unharmonisch zum Grundton liegen sollten, den Ausdruck „Formant“. Die beiden Forscher gingen von der Anschauung aus, daß die in den Sprachwerkzeugen vorhandenen Resonanzgebilde, wie z. B. die Mundhöhle, durch die Stöße des Kehlkopfes angeregt werden und in ihrer Eigenfrequenz schwingen.

In neuerer Zeit wurde von Trautwein³⁾ nochmals dieselbe Auffassung gebracht; er bezeichnete diese angeblich selbständigen charakteristischen Töne als „Hallformanten“.

Aber schon Helmholtz hat die Regel aufgestellt, daß in einer periodischen Schwingung keine unharmonischen Töne auftreten, da jeder Klang aus einer Reihe einzelner Sinusschwingungen zusammengesetzt ist, deren Frequenzen sich wie zwei (kleine) ganze Zahlen verhalten, da nur eine harmonische Reihe periodisch ist.

Die Entstehung eines Formanten ist infolgedessen auch ganz anders zu erklären. Die vom Kehlkopf gelieferte Schwingung enthält eine große Anzahl von Teiltönen, von denen durch die Resonanzwirkung der Mundhohlräume die in den Resonanzbereich fallenden Teiltöne hervorgehoben werden. Diese verstärkt auftretenden Teiltöne, die unabhängig von der Höhe des Grundtons immer in demselben Gebiet von absoluter Tonhöhe liegen, geben den Vokalcharakter. Aus der Art dieser Entstehung geht auch klar hervor, daß nur Harmonische des Grundtons vorhanden sein können, und daß bei der Bildung eines Formanten keine unharmonische Schwingung auftritt.

Spätere Forscher haben die Bezeichnung „Formant“ von Hermann übernommen und wegen des Widerspruchs zwischen der Auffassung von Hermann und der Theorie von Helmholtz mehr oder weniger glücklich angewandt. Da nur ganze harmonische Vielfache der Grundfrequenz vorhanden sein können, wurde mit Formant der stärkste Teilton bezeichnet; dieser kann aber keine feste Schwingungs-

1) R. Willis, Pogg. Ann. 24. S. 397. 1832.

2) L. Hermann, Pfügers Arch. f. d. ges. Physiol. 45. 1889; 47. 1890; 48. 1890; 53. 1893; 56. 1894; 58. 1894; 61. 1895; 83. 1901; 91. 1902; 141. 1911; 150. 1913.

3) Friedrich Trautwein, Elektrische Musik. Verlag Weidmannsche Buchhandlung, Berlin 1930.

zahl mehr haben, da er mit der Tonhöhe des Grundtons innerhalb des Formantbereichs wandert. Die richtige Definition für den Formanten wurde schließlich von Stumpf¹⁾ gegeben. Der Formant ist nach ihm „nicht ein einzelner Ton, sondern im allgemeinen eine Strecke des Tongebietes, die zur Charakteristik eines Vokals in besonderem Maße beiträgt.“ Der Formant, also die Strecke, die den überhaupt ausschlaggebendsten Ton eines Lautes einschließt, bildet ein Stärkemaximum, das nach beiden Seiten von stufenweise abfallenden Teiltonstärken umgeben ist. Der stärkste Teilton der Formantstrecke muß aber nicht immer der absolut stärkste Ton des ganzen Klangkomplexes sein. Stumpf betont außerdem das Zusammenwirken aller Teiltöne der ganzen Formantstrecke, die den Formant bilden.

Die Angaben über die Eigenschaften eines Vokals, die man auf Grund der Definition von Stumpf machen kann, genügen aber noch nicht, um Nachbildungen herstellen zu können. Dazu ist es notwendig, über den Formant noch einige weitere Aussagen zu machen, die hinreichen, die für die Nachbildung notwendigen akustischen oder elektrischen Werte festzulegen.

2. Entstehung und Eigenschaften des Formanten

Der Formant entsteht durch Resonanzwirkung, und die Teiltöne, die in den Resonanzbereich fallen, werden verstärkt. Er besteht also aus einer Gruppe von Teiltönen, die ein Stärkemaximum zeigt. Die Umhüllende dieser Gruppe ist eine Resonanzkurve. Für ein Beispiel wurde als Resonanzfrequenz 1100 Hz gewählt, also unharmonisch zum Grundton, um einen möglichst allgemeinen Fall zu haben. In Fig. 1 ist er berechnet und aufgezeichnet. Die Frequenz der obertonreichen Schwingung ist mit 200 Hz angenommen; sie enthält alle Teiltöne mit gleicher Stärke. In den Resonanzbereich fallen die Teiltöne 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 und 2000 Hz. Der Grundton und die Teiltöne noch höherer Frequenz haben gegenüber diesen durch die Resonanz-

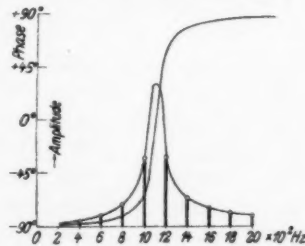


Fig. 1. Berechnete Resonanzkurve mit eingezeichneten Teiltönen und Phasengang. Grundfrequenz 200 Hz, Dekrement $\delta = 0,31$, aufgetragen 2. bis 10. Teilton

1) A. a. O. S. 63.

wirkung verstärkten Teiltönen einen so geringen Betrag, daß sie vernachlässigt werden können, da sie zum Gesamtbild wenig mehr beitragen. In die Zeichnung ist noch die Phase der betreffenden Teiltöne eingetragen. Die Fig. 1 zeigt deutlich die Phasenumkehr bei der Resonanzfrequenz.

Der Vokalklang entsteht nun durch das Zusammenwirken dieser Teiltöne, und wir addieren deshalb die Teiltöne nach Betrag und Phase, was in Fig. 2 geschehen ist. Als Summe ergibt sich eine

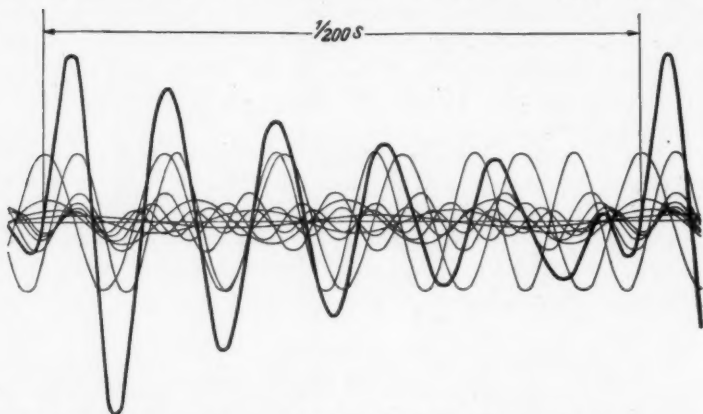


Fig. 2. Die neun gezeichneten Teiltöne der Fig. 1 phasenrichtig aufgetragen und graphisch addiert ergeben als Summe eine gedämpfte Schwingung

Schwingung, deren Amplitude sinkt und die nach je 0,005 Sek., also der Periode des Grundtons, stets neu einsetzt. Dieses Schwingungsbild gab Hermann den Anlaß, von gedämpften Schwingungen zu sprechen, die durch den Anstoß des Mundresonanzraumes entstehen. Er machte dabei den Fehler, daß er im stationären Zustand diese gedämpfte Schwingung, die in unserm Fall ungefähr¹⁾ die Frequenz 1100 Hz aufweist, als selbständige, einzig und allein vorhandene Schwingung auffaßte²⁾, während sie doch in Wirklichkeit nur die Summe und der Ausdruck für die innerhalb des Formantbereiches liegenden Teilschwingungen ist.

1) Die Frequenz einer gedämpften Schwingung ändert sich mit der Dämpfung und ist entsprechend etwas niedriger als die Resonanzfrequenz.

2) In seinen späteren Arbeiten hatte Hermann Analysen seiner Meßkurven gemacht, seine Auffassung berichtigt und dabei die Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Theorie festgestellt. Es werden aber gewöhnlich nur seine früheren Arbeiten in Zitaten gebracht, in denen noch die andere Darstellung benutzt ist.

Aus dem Teiltontspektrum können wir durch das Einzeichnen der Resonanzkurve Frequenz und Dämpfung dieser Resonanzkurve bestimmen. Diese beiden Eigenschaften sind Eigenschaften des Formanten, denn sie geben uns die Stärke und die Phase der Teiltöne. Hermann versuchte auch aus dem Teiltontspektrum die Formantfrequenz zu bestimmen, indem er den Schwerpunkt der innerhalb des Formantbereichs liegenden Teiltongruppe bestimmte. Mit dieser Art der Ermittlung der Formantfrequenz kam er der tatsächlichen Formantfrequenz ziemlich nahe. Die Bestimmungsstücke des Formanten, Frequenz und Dämpfung, lassen sich aber auch aus dem tatsächlichen Schwingungsbild, also aus der gedämpften Schwingung der Fig. 2 feststellen. Die Frequenz der gedämpften Schwingung ist dabei wieder ungefähr die Formantfrequenz, und der Amplitudenabfall ergibt dann die Dämpfung. Durch die Zuordnung dieser beiden Zahlen ist der Formant eindeutig bestimmt und kann so auch nachgebildet werden.

Ein Formant entsteht durch das Zusammenwirken einer Gruppe von Teiltönen, die von einer Resonanzkurve eingehüllt wird; seine Frequenz ist die Resonanzfrequenz der Resonanzkurve und seine Dämpfung die Dämpfung dieser Resonanzkurve.

3. Die künstliche Erzeugung von Klängen mit Formanten

Für die künstliche Erzeugung von Klängen mit Formanten, z. B. von Vokalen, ist man zuerst¹⁾ vom Teiltontspektrum ausgegangen und hat aus den einzelnen Teiltönen unter entsprechender Bemessung ihrer Amplitude den Klang aufgebaut. Dieses Verfahren ließ sich ohne weiteres anwenden, da die Phase für den Gehöreindruck nichts ausmacht. Erst später kam man dazu, den tatsächlichen Vorgang nachzubilden. Auch für diese künstliche Nachbildung ist es besser, vom Teiltontspektrum auszugehen. Das Schwingungsbild wurde wegen gewisser Vorteile oftmals als Ausgangspunkt gewählt; diese Art der Behandlung führt aber leicht zu Mißverständnissen.

Es besteht die Aufgabe, einen Klang herzustellen, bei dem in einem Bereich absoluter Tonhöhe die Teiltöne verstärkt auftreten, wobei für diese Teiltöne noch als Umhüllende eine Resonanzkurve mit vorgegebenen Eigenschaften vorgeschrieben ist. Mit Hilfe akustischer, mechanischer oder elektrischer Resonanzgebilde läßt sich diese Teiltongruppe hervorheben. Daraus ergibt sich, daß die

1) Hermann von Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Verlag von Friedr. Vieweg, Braunschweig, 1913, S. 199.

Teiltöne, die durch die Resonanzwirkung verstärkt werden sollen, im ursprünglichen Klang bereits vorhanden sein müssen. Diese Bedingung ergibt sich nicht so klar bei der anderen Darstellungsweise, wo man von angestoßenen Resonanzgebilden spricht, ohne über die Form der anstoßenden Schwingung eine genaue Aussage zu machen.

Für die Nachbildung wird heute gewöhnlich das elektrische Verfahren benutzt, wo eine obertonreiche Schwingung, die bereits alle notwendigen Teiltöne in gewisser Stärke enthält, auf einen Resonanzkreis wirkt, der dann die in den Resonanzbereich fallenden Teiltöne hervorhebt¹⁾. Die Bemessung der Bestimmungszahlen des Resonanzkreises, Frequenz und Dämpfung, wird entsprechend der Formantfrequenz und der Dämpfung des Formanten eingestellt.

Als Beispiel soll eine Nachbildung beschrieben werden. Ein obertonreicher Klang enthält Teiltöne bis zu hoher Ordnungszahl von fast gleichbleibender Stärke. Die Kurvenform und das Teiltonspektrum ist in Fig. 3 angegeben²⁾. Diese obertonreiche Schwingung von der Frequenz 200 Hz wird einem im Anodenkreis einer Röhre liegenden Resonanzkreis zugeführt. Die Spannung an diesem Resonanzkreis geht auf einen weiteren Verstärker und steuert in unserm Fall die Oszillographenschleife. In Fig. 4 ist das Schwingungsbild dargestellt. Das gleichzeitig aufgenommene Teiltonspektrum zeigt die Fig. 5. Wir finden eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem praktisch aufgenommenen Fall und dem berechneten der Figg. 1 und 2. Eine geringe Abweichung zeigt sich nur bei den kleinen Amplituden, wo die in der Zeichnung vernachlässigten Teiltöne eine Rolle spielen. Durch die Kombination mehrerer Resonanzkreise werden Klänge mit mehreren Formanten gebildet.

Diese Art der Nachbildung mit Hilfe von Resonanzkreisen, die dem natürlichen Vorgang entspricht, hat den Vorteil gegenüber der rein synthetischen Methode, daß auch eine gewisse Phasenrichtigkeit vorhanden ist, wodurch das Schwingungsbild der Nachbildung mit dem Schwingungsbild des natürlichen Klanges gut übereinstimmt.

1) Oskar Vierling, Einrichtung zur Erzeugung von Klangfarben. DRP. 626179 vom 24. 7. 1928. Harvey Fletcher, Speech and Hearing. Macmillan and Co. London 1929. Friedrich Trautwein, a. a. O. S. 15. K. W. Wagner, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Phys.-math. Kl. 1933. I. S. 1.

2) Nach einer Arbeit von Rolf Zimmermann (Institut für Schwingungsforschung) über die Erzeugung von Schwingungen mit hohen Teiltönen mit Hilfe der Barkhausen-Riesensprünge. Vgl. auch Franz Preisach, Untersuchungen über den Barkhauseneffekt. Ann. d. Phys. [5] 3. S. 737. 1929.

In vielen Fällen ist es schwierig, aus dem Teiltonspektrum die Frequenz und die Dämpfung des Formanten festzustellen, da sich nicht immer die umhüllende Resonanzkurve klar ergibt. Die Ur-

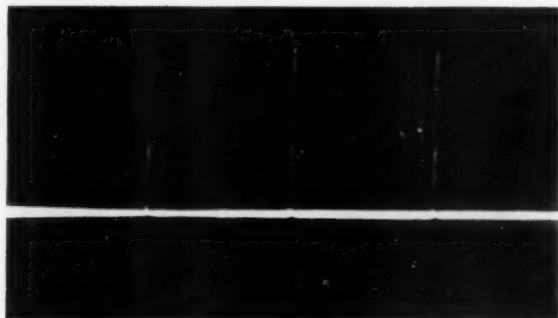


Fig. 3a. Schwingungsbild eines Klanges von der Frequenz 200 Hz, der Teiltöne bis zu hoher Ordnungszahl mit konstanter Amplitude enthält

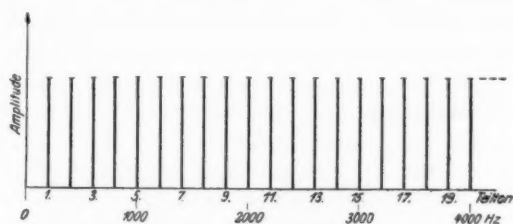


Fig. 3b. Teiltonepektrum der Schwingung der Fig. 3a

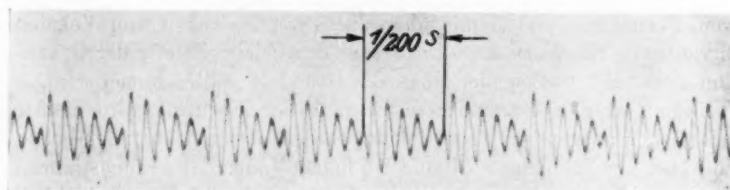


Fig. 4. Gedämpfte Schwingung mit der Periodizität 200 Hz und der Frequenz 1100 Hz aus dem obertonreichen Klang der Fig. 3a mit Hilfe eines auf 1100 Hz abgestimmten Resonanzkreises gewonnen. Dekrement $\delta = 0,29$

sache dafür liegt darin, daß sich die Wirkungen mehrerer Resonanzräume überlagern und das endgültige Teiltonspektrum die Summe dieser Einzelwirkungen darstellt, wobei durch die entsprechenden

Phasenlagen sich zum Teil Auslöschungen oder zum mindesten Änderungen der Amplituden ergeben.

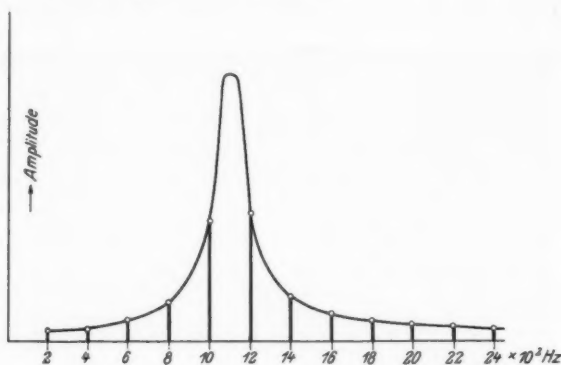


Fig. 5. Teiltönspektrum der gedämpften Schwingung der Fig. 4 stimmt gut mit dem berechneten Fall der Fig. 1 überein

4. Abhängigkeit des Formanten vom erzeugenden Klang

Ein Formant kann nur dann entstehen, wenn die erzeugende Schwingung im Formantbereich bereits Teiltöne aufweist, und er wird um so stärker auftreten, je stärker die Teiltöne ursprünglich waren, je größer die Anzahl der Teiltöne ist, die in den Resonanzbereich, also in den Formantbereich fallen, und je näher die Formantfrequenz einer Teiltonfrequenz liegt. Ein Formant kann gewöhnlich nicht mehr auftreten, wenn der Grundton über dem Formantbereich liegt.

Aus diesen Feststellungen kann man einiges über das Auftreten von Formanten und damit über die Verständlichkeit von Vokalen herleiten¹⁾. Ein Formant wird um so deutlicher, je tiefer der Grundton liegt. Mit wachsender Höhe des Grundtons fallen immer weniger Teiltöne in den Formantbereich, und der Formant wird immer schwächer ausgeprägt. Die Vokale werden also um so undeutlicher, je höher die Stimmlage ist, und bei hohen Tönen der Frauenstimmen sind sie kaum mehr verständlich. Die tatsächliche Verständlichkeit der Vokale entspricht nicht ganz diesem Umstand, da durch die bei der Sprache auftretenden normalen Frequenzschwankungen oder durch das künstlich herbeigeführte Vibrato beim Gesang Teiltöne selbst bei größerem Abstand noch den Formantbereich ausfüllen.

1) Stumpf, S. 77. 3. Kapitel: Das Unkenntlichwerden der Vokale in der höheren Sopranlage.

Da ein Formant nur auftritt, wenn der erregende Klang Teiltöne hat, die in den Formantbereich fallen, so wird er also durch einen Sinuston nicht erzeugt werden können. Diese Aussage gilt nur für den eingeschwungenen Zustand. Wird ein Sinuston plötzlich eingeschaltet, so entsteht ein Frequenzspektrum. Von diesen

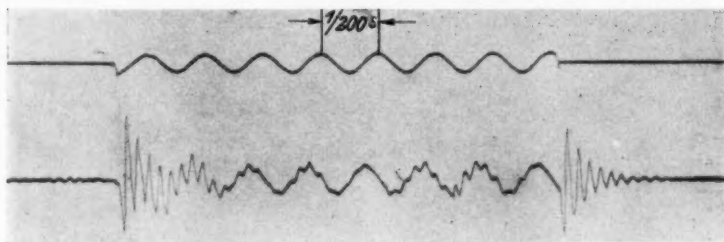


Fig. 6. Plötzlich eingeschalteter Sinuston (obere Kurve) erzeugt im Resonanzkreis bei den Unstetigkeitsstellen einen starken Formant (untere Kurve).
Dekrement $\delta = 0,44$

Schwingungen, die zwar nur kurze Zeit während des Anklingens vorhanden sind, fallen einzelne in den Formantbereich, und es entsteht ein Formant. In Fig. 6 wird ein Sinuston plötzlich ein- und

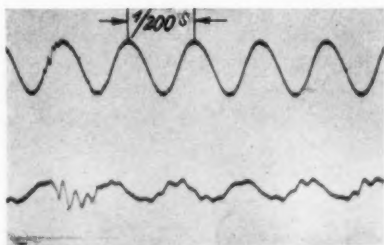


Fig. 7. Eine geringe Störung (erste Periode, obere Kurve) bringt schon einen deutlichen Formanten (untere Kurve) hervor

ausgeschaltet und wird über den Resonanzkreis geleitet, wie er für den Versuch der Fig. 4 benutzt wurde. Die obere Kurve im Oszillogramm ist der Sinuston vor dem Resonanzkreis und die untere Kurve derselbe Klang hinter dem Resonanzkreis. Der Formant tritt beim Ein- und Ausschalten des Tones stark auf. Außerdem sieht man auch im eingeschwungenen Zustand die Formantfrequenz mit ganz

kleiner Amplitude, die dadurch auftritt, daß der verwendete Sinuston nicht rein sinusförmig ist, sondern noch geringe Spuren von Obertönen und Störungen (Schrotteffekt) enthält, die durch die Resonanzwirkung hervorgehoben werden. Wie stark sich geringe, vorhandene Störfrequenzen auswirken, zeigt die Fig. 7, bei der sie im erregenden Sinuston noch kaum sichtbar sind, während sie durch den Resonanzkreis einen starken Formanten hervorrufen.

Durch das Auftreten von Teiltönen bei Unstetigkeitsstellen können Formanten selbst dann noch wahrgenommen werden, wenn sie unter dem Grundton liegen. Ganz allgemein wird bei jeder Kurvenform der Formant beim plötzlichen Einsatz stärker betont als beim allmählichen Anklingen. Die gleiche Beobachtung macht man bei den künstlichen Nachbildungen, wo der Vokalcharakter

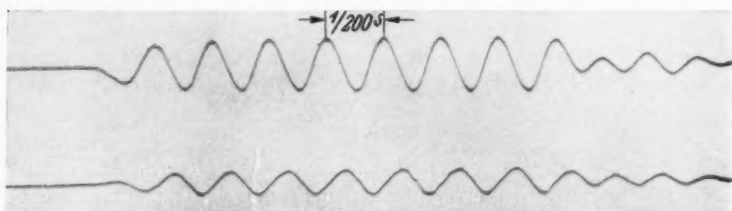


Fig. 8. Plötzlich eingeschalteter Sinuston der Fig. 6 hinter einer Drosselkette mit der Grenzfrequenz 300 Hz aufgenommen (obere Kurve). Diese Schwingung erzeugt durch den Resonanzkreis hindurchgeschickt keinen Formant (untere Kurve)

beim plötzlichen Einschalten deutlicher wird als bei einem allmählichen Einschaltvorgang.

In Fig. 8 wird der Versuch der Fig. 6 wiederholt, aber alle Teiltöne über 300 Hz werden mit Hilfe einer Drosselkette unterdrückt. Die obere Kurve ist der plötzlich eingeschaltete Sinuston hinter der Drosselkette und die untere Kurve dieser ausgesiebte Sinuston hinter dem Resonanzkreis. Der Formant wird nicht erzeugt, da keine Teiltöne mehr im Resonanzbereich vorhanden sind. Die Versuchsbedingungen sind sonst dieselben wie bei der Aufnahme der Fig. 6.

Es soll noch kurz auf die andere Darstellungsweise eingegangen werden, wo man bei der Formanterzeugung vom angestoßenen Kreis spricht, der dann in gedämpften Schwingungen abklingt. Diese Art der Darstellung ist zwar recht anschaulich, soll aber nur angewandt werden, wenn darüber Klarheit herrscht, daß die gedämpfte

Schwingung die Summe der im Resonanzbereich liegenden Teiltöne ist und daß der angestoßene Kreis nur auf den Stoß reagiert, wenn der Stoß Teiltöne enthält, die in den Resonanzbereich des angestoßenen Kreises fallen. Aus diesem Grunde ist die mathema-

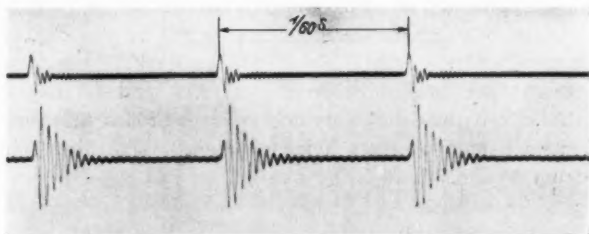


Fig. 9. Stoß mit Teiltönen bis 2300 Hz (obere Kurve) erzeugt im Resonanzkreis einen Formant (untere Kurve). Dekrement $\delta = 0,34$

tische Beschreibung vorzuziehen, wie sie von Helmholtz gegeben worden ist. Ein kurzer Versuch soll das ebengesagte noch erläutern. In Fig. 9 ist die obere Kurve der oszillographisch aufgezeichnete Stoß, der sich mit der Frequenz 60 Hz wiederholt und

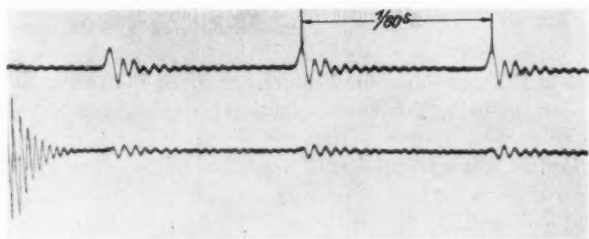


Fig. 10. Stoß mit Teiltönen bis 1100 Hz (obere Kurve) geht unverändert durch den Resonanzkreis, da er keine Teiltöne im Resonanzbereich enthält (untere Kurve)

Teiltöne bis 2300 Hz enthält. Die untere Kurve ist das Ergebnis hinter einem Resonanzkreis, dessen Eigenfrequenz auf 1500 Hz eingestellt war. Da der Stoß Teiltöne enthält, die in den Resonanzbereich fallen, tritt der Formant auf, denn diese Teiltöne werden durch die Resonanzwirkung hervorgehoben. In Fig. 10 dagegen enthält der Stoß nur Frequenzen bis 1100 Hz, so daß keine Teiltöne

mehr in den Resonanzbereich fallen. Der Stoß geht deshalb unverändert über den Resonanzkreis hinweg, ohne irgendeinen Formanten anzuregen. Die Verstärkung, d. h. die Empfindlichkeit war in diesem Falle noch etwas größer eingestellt, und der kleine Stoß, der beim Öffnen des elektrisch ausgelösten Oszillographenverschlusses entstand, genügte, um den Formant mit großer Stärke entstehen zu lassen. Diese Störung im Oszillogramm wurde in die Fig. 10 mitaufgenommen, weil sie sehr schön die starke Wirkung des Resonanzkreises zeigt. Die beiden Stöße der Figg. 9 und 10 haben noch große Ähnlichkeit; aus der Kurvenform eines Stoßes läßt sich eben im allgemeinen ohne Analyse keine genaue Aussage über sein Teiltonspektrum treffen.

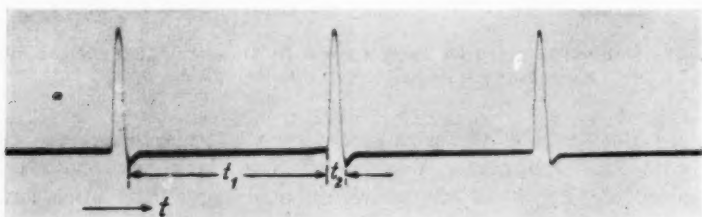


Fig. 11. Obertonreiche Schwingung einer Dynatronkippschaltung.
Periodendauer $t_1 + t_2 = 1/140$ s

Sobald Klarheit über die Entstehung eines Formanten herrscht, lassen sich manche Vorgänge damit erklären. Eine Schwingung, wie sie in Fig. 11 dargestellt ist, hat das Teiltonspektrum Fig. 12 I. Den gestellten Anforderungen genügte diese Schwingung nicht, denn sie sollte die Teiltöne mit unverminderter Stärke noch bis zum 26. Teilton enthalten. Mit Hilfe eines Entzerrers nach Stevenson, für den Gandtner und Wohlgemuth¹⁾ die Dämpfungskurven angegeben haben, wurden die höheren Teiltöne so weit gehoben, daß die Forderung erfüllt war. Das Teiltonspektrum ist in Fig. 12 II gezeichnet. Es wurde angenommen, daß durch diesen Entzerrer die Stoßdauer t_2 verkürzt wird, da ein schmalerer Stoß höhere Teiltöne enthält. Tatsächlich ergab sich aber hinter dem Entzerrer die Kurve nach Fig. 13. Wenn wir die beiden Teiltonspektren voneinander sub-

1) V. Gandtner u. G. Wohlgemuth, Diagramme zur Berechnung von Vierpolen konstanten Wellenwiderstandes. Wiss. Ver. a. d. Siemenskonz. 7. H. 2. S. 78. 1929.

trahieren, so erhalten wir ein Teiltonspektrum, das uns angibt, was durch den Entzerrer zum ursprünglichen Spektrum hinzugefügt wird (Fig. 12 III). Hinzugefügt wird eine Teiltongruppe, die von

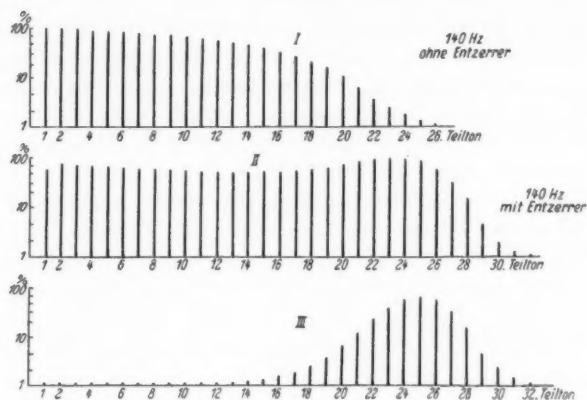


Fig. 12. I Teiltonspektrum der obertonreichen Schwingung der Fig. 11;
II Teiltonspektrum derselben Schwingung hinter einem Entzerrer;
III Differenz II-I

einer Resonanzkurve eingehüllt wird, und wir erhalten also zum Stoß noch eine gedämpfte Schwingung, die sich aus der Summe dieser Teiltöne ergibt. Die Resonanzfrequenz liegt zwischen dem

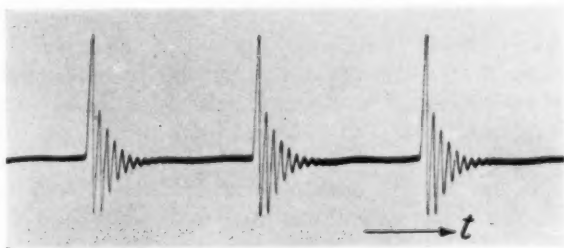


Fig. 13. Schwingungsbild der obertonreichen Schwingung
hinter dem Entzerrer

25. und 26. Teilton, also bei der Frequenz von ungefähr 3500 Hz. Diese Frequenz entspricht wieder der Frequenz der gedämpften Schwingung. Die Stoßfrequenz war bei dem Versuch 140 Hz.

Zusammenfassung

Der Formant ist nach der Definition von Stumpf die Strecke, innerhalb der die Teiltöne verstärkt auftreten, die durch ihr Zusammenwirken den Formant ergeben. Dem Formant werden jetzt zwei weitere Bestimmungsstücke, nämlich Frequenz und Dämpfung, zugeschrieben. Seine Frequenz ist die Resonanzfrequenz der die Teiltongruppe umhüllenden Resonanzkurve, und seine Dämpfung ist die Dämpfung dieser Resonanzkurve. Der Formant entsteht durch das Hervorheben von Teiltönen, die im ursprünglichen Klang bereits enthalten sind, und seine Stärke hängt nicht nur von den Eigenschaften des Resonanzgebildes ab, sondern auch von der Anzahl und Stärke der in den Resonanzbereich fallenden Teiltöne des ursprünglichen Klanges. Ein Formant tritt also nur auf, wenn der ursprüngliche Klang Teiltöne im Formantbereich enthält, oder wenn durch Unstetigkeitsstellen, wie z. B. beim plötzlichen Einsetzen, Frequenzen auftreten, die in den Formantbereich fallen.

Berlin.

(Eingegangen 27. Februar 1936)

Die Struktur dünner auf Steinsalz aufgedampfter Metallschichten¹⁾

Von L. Brück

(Aus dem Institut für technische Physik der Universität Köln)

(Mit 20 Figuren)

Einleitung

Zu Strukturuntersuchungen an äußerst dünnen Metallschichten sind Elektronenstrahlen besonders gut geeignet. Gegenüber den Röntgenstrahlen gestatten sie erheblich kürzere Belichtungszeiten und vereinfachen das Auswerten der Aufnahmen infolge ihrer im Vergleich zum Beugungsgitter sehr kleinen Wellenlänge.

Schon verschiedentlich sind dünne Silberschichten, die im Vakuum durch Aufdampfen auf einen polierten Steinsalzkristall hergestellt waren, mit Elektronenstrahlen auf ihre Struktur hin untersucht worden (1, 2, 3). Hierbei zeigte das Beugungsbild meistens Debye-Scherrer-Ringe. Bei einigen Folien war eine Faserstruktur zu erkennen und H. Lassen erhielt sogar bisweilen vollkommene Einkristallinterferenzbilder. Es waren aber die Bedingungen, unter denen die Faser- und Einkristallstruktur auftrat, nicht bekannt. Nach früheren Untersuchungen an anderen Stoffen konnte jedoch vermutet werden, daß die Steinsalzunterlage die aufgedampfte Ag-Schicht orientiere.

Das Ziel dieser Arbeit ist, festzustellen, wie die Unterlage die Orientierung einer im Vakuum aufgedampften Metallschicht beeinflußt und ob es möglich ist, Metalleinkristalle durch Aufdampfen herzustellen. Es wurden Ag-, Au-, Al-, Cu-, Ni-, Pd-, Co-, Fe- und Cr-Schichten untersucht.

Das Metall wurde zu einer dünnen Schicht auf eine frische, unpolierte Spaltfläche eines Steinsalzkristalles aufgedampft. Anfangs wurde hierzu Hochfrequenzheizung verwendet. Als sich jedoch herausstellte, daß die Struktur der Folien von der Temperatur der Unterlage im Augenblick des Aufdampfens abhängt, wurde eine andere Methode angewandt, weil die Wirbelströme sonst das Thermometer erwärmt und eine falsche Temperaturmessung bewirkt hätten.

1) Vorstehende Arbeit wurde von der Phil. Fakultät Köln als Dissertation angenommen.

Apparaturbeschreibung

Fig. 1 stellt die Aufdampfapparatur dar. Zwei eiserne Rundstäbe 1 dienen als Stromzuführungen zu einem Schmelzblech 2 aus Molybdän oder Wolfram. Auf dem Blech liegt das zu verdampfende Metall. Wird der Strom eingeschaltet, so glüht das Blech, das daraufliegende Metall verdampft und schlägt sich als dünner Film auf dem in 2 cm Abstand befindlichen Steinsalzkristall 3 nieder, der zwischen zwei Quarzplatten 4 geklemmt ist, die in einem kleinen Halter 5 auf dem oberen Rundeisenstab befestigt sind. Der

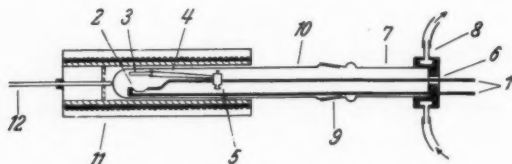


Fig. 1. Aufdampfapparatur

Halter ist verstellbar und gestattet, die Steinsalzplatte beliebig weit über das Schmelzblech zu schieben, wodurch es möglich ist, neben gleichmäßig dicken Schichten auch keilförmige herzustellen.

Von den beiden Stromzuführungen ist die obere isoliert durch den Messingfuß geführt 6. Auf ihn ist mit Siegellack ein Glasrohr 7 gekittet. Ferner wird er mit Wasser gekühlt 8, damit die Kittstelle durch Wärmeleitung nicht weich wird. Am anderen Ende des Glasrohres ist mit einem Schliff 9 ein Quarzrohr 10 aufgesetzt. Das Ganze wird mit einer einstufigen Quecksilberdiffusionspumpe und vorgeschalteter Ölrotationspumpe evakuiert. Auf der Vakuumseite werden die Quecksilberdämpfe mit flüssiger Luft ausgefroren.

Um den Steinsalzkristall vor dem Aufdampfen auf höhere Temperatur zu bringen, wird über das Quarzrohr ein elektrischer Ofen 11 mit einem Quecksilberthermometer 12 geschoben, das das Quarzrohr berührt und Temperaturen bis 600°C anzeigt. Diese Anordnung wurde ihrer Einfachheit wegen getroffen, da sich bei den Untersuchungen herausstellte, daß eine Temperaturbestimmung auf $\pm 10^{\circ}$ vollkommen genügte.

Um sicher zu sein, daß Thermometer und Steinsalzkristall annähernd auf gleicher Temperatur sind, brachte ich an die Stelle der Steinsalzplatte die Kuppe eines anderen Quecksilberthermometers. Nun ging ich mit der Temperatur im Ofen hoch und schob ihn soweit über das Quarzrohr, bis beide Thermometer gleich anzeigten. Das war bei einer bestimmten Stellung des Quarzrohres im Ofen

erreicht, die dann stets beibehalten wurde. Hierbei wartete ich natürlich, bis der Wärmeausgleich stationär geworden war. Vor jeder Aufdampfung blieb die Endtemperatur des Ofens etwa 20 Min. konstant.

Die Elektronenstrahlbeugungsapparatur wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung (3) beschrieben, jedoch entwarf ich hierzu

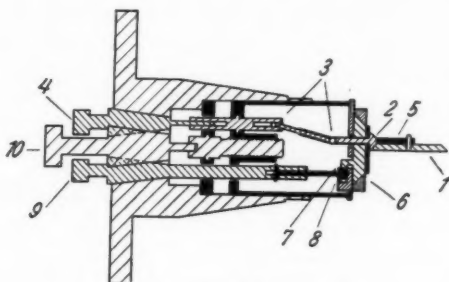


Fig. 2. Schliff mit Folienträger

einen neuen Schliff, der es ermöglichte, den Kristall noch besser zu justieren. Er ist für Reflexion und Durchstrahlung verwendbar (Fig. 2.)

Der zu untersuchende Kristall wird auf einer Drehscheibe 1 befestigt, die über ein Kegelrad 2 und zwei Kardans 3 von außen durch einen Schliff 4 gedreht werden kann. Die Achse der Drehscheibe ist in einem Rahmen 5 auf dem Schlitten 6 befestigt. Dieser hat am Boden eine Zahnstange 7, in die ein Ritzel 8 greift, das mit dem Schliff 9 verbunden ist. Mit dem dritten Schliff 10 verschiebt man den Schlitten mit Drehscheibe senkrecht zum Elektronenstrahl und parallel zur Schliffachse. Die Schlitze 4, 9 und 10 sind in einem Dreieck angeordnet. In der Figur überdecken sie sich daher teilweise.

Für Beobachtungen in der Durchsicht besitzt die Drehscheibe zwei 25 mm lange Schlitze, so daß zwei Folien zugleich aufgelegt und unmittelbar nacheinander untersucht werden können. Zu diesem Zweck hat die Scheibe die in der Figur gezeichnete Stellung zum Schlitten. Für die Reflexion kann sie um eine Achse senkrecht zum Schlitten um 90° gedreht werden, so daß dann ihre Drehachse parallel zur Schieberichtung liegt. Während vorher der Schlitten dazu diente, die Folie mit dem Elektronenstrahl der Länge nach abzutasten, bringt er nun die annähernd parallel zum Strahl stehende Kristallfläche an ihn heran. Da sich bei diesen Schieberbewegungen die Entfernung zwischen den beiden Kardans ändert, besteht die

Antriebsachse hier aus einem Kernstück mit Nase, über das eine Hülse gleitet. Das eine Kardan ist an der Hülse befestigt, während das andere am Kernstück sitzt. Die Drehscheibe ermöglicht, jedes beliebige Azimut des Kristalles einzustellen.

Für die meisten Beobachtungen in Durchstrahlung genügte es, wenn die Folie gegen den Strahl geneigt und in einer Richtung senkrecht zu ihm verschoben werden konnte. Es wurde darum meistens eine gleich gebaute Apparatur mit einem kleineren und einfacheren Schliff verwendet, mit dem sich nur die beiden angegebenen Bewegungen ausführen ließen.

Spannungsquelle

Als Spannungsquelle diente ein Einweggleichrichter, der mit Wechselstrom von 500 Perioden gespeist wurde. Der Gleichstrom wurde durch eine Kapazität von $0,2 \mu\text{F}$ geglättet. Er betrug etwa 0,2 bis 0,4 mA, während die Spannung 40000 Volt war. Der Einfachheit wegen war die Skala des elektrostatischen Voltmeters in Elektronenwellenlängen aus Beugungsaufnahmen an dünnen Silber- und Goldfolien geeicht. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 5 und 10 Sek.

Allgemeine Eigenschaften der dünnen Metallschichten

Dampft man einen Stoff auf eine Unterlage auf, dann bilden sich auf ihr überall Kristallisationskeime, so daß hinterher die ganze Schicht aus vielen, sehr kleinen Kriställchen besteht, die eine Kantenlänge von ungefähr 10^{-6} bis 10^{-7} cm haben [vgl. hierzu (11)]. Dasselbe tritt bei der Herstellung von Metalleinkristallen auf Steinsalz ein, nur sind jetzt die kleinen Kristallite alle gleichorientiert, wodurch das Interferenzbild eines Einkristalles entsteht. Die so gewonnenen Einkristalle sind also keine mathematisch exakten Gebilde mit einem über ihre ganze Ausdehnung periodischen Atomabstand, sondern sie sind mosaikartig aus sehr kleinen, parallel liegenden Würfeln zusammengesetzt [vgl. (19)]. Dennoch soll weiterhin dieses Gebilde mit Einkristall bezeichnet werden, weil es sich interferenzmäßig wie ein Einkristall verhält und alle realen Einkristalle mehr oder weniger mosaikartigen Aufbau zeigen.

Da ich die Untersuchung hauptsächlich in der Durchstrahlung ausführte, mußten die Metallschichten, die durchschnittlich 20 bis 60 μm dick waren, in Wasser von ihrer Steinsalzunterlage abgelöst werden. Sie wurden dann auf einen Zelluloidrahmen mit einer Öffnung von 2×16 mm aufgefangen und getrocknet. Über die Rahmenöffnung war eine äußerst dünne Zelluloidhaut gespannt, die den Metallfolien

als Halt diente und verhinderte, daß sie beim Trocknen zerrissen. Ihr Beugungsbild bestand aus breiten verwaschenen Ringen und störte dasjenige der Metallfolien nicht, verursachte nur eine etwas größere Untergrundschwärzung.

Im Anschluß an die Untersuchungen von H. Lassen⁽²⁾ dampfte ich zunächst Silber auf polierte Steinsalzkristalle auf. Die Unterlage hatte Zimmertemperatur und die Aufdampfzeiten betrugen einige Minuten. Die Folien zeigten meist Debye-Scherrer-Ringe. Einen Einkristall erhielt ich nie. Oft war eine mehr oder weniger gut ausgeprägte Faserstruktur vorhanden, die zunahm, als ich an Stelle der polierten die natürliche Spaltfläche des Steinsalzes benutzte. Da die natürlichen Spaltflächen nie so glatt sind wie die polierten, ist anzunehmen, daß beim Spalten kleine Furchen entstehen, die parallel zu den Würfelkanten verlaufen, weil in dieser Richtung beim NaCl die Anziehungskräfte der Atome am kleinsten sind. Darum spaltet es ja auch in der (100)-Ebene. Diese Furchen scheinen die Orientierung der aufgedampften Metallschicht zu begünstigen. Mit ihnen sind jedoch nicht die oft sehr deutlich sichtbaren muscheligen Rillen gemeint, die quer über die ganze Spaltfläche laufen. Andererseits liegen aber bei den natürlichen Spaltflächen kristallographisch definierte Verhältnisse vor als bei den polierten, was ebenfalls zu der besseren Orientierung beitragen wird.

Bei langen Aufdampfzeiten trat eine Faserstruktur der Ag-Schicht öfter auf als bei kurzen von 5 bis 10 Sek. Dies ist offenbar auf die Wärmestrahlung des Glühbleches zurückzuführen, die den Steinsalzkristall auf eine höhere Temperatur bringt, wodurch eine Orientierung der Folie begünstigt wird. Während 5 bis 10 Sek., ja sogar bis 1 Min. ist die der Steinsalzplatte durch Strahlung zugeführte Wärme noch so gering, daß sie das Ergebnis nicht stört. Aus diesen Beobachtungen ergab sich also, daß bei den weiteren Untersuchungen natürliche Spaltflächen zu benutzen und, um den Einfluß der Wärmestrahlung auszuschalten, möglichst kurze Aufdampfzeiten zu wählen sind. Sie betrugen allgemein 5 bis 10 Sek.

Da es möglich war, die Folien im Beugungsrohr um 16 mm senkrecht zum Elektronenstrahl zu verschieben, konnte bequem festgestellt werden, ob sie eine einheitliche Struktur besaßen. Beim Verschieben einer überall gleich dicken Folie senkrecht zum Elektronenstrahl änderte sich ihr Beugungsbild nicht, was auf eine einheitliche Struktur in der ganzen Fläche schließen läßt.

Anders war es dagegen bei den keilförmigen Schichten. Ihre Dicke bestimmte ich bei Silber und Gold optisch aus dem durchgehenden und reflektierten Licht. Die Auswertung erfolgte graphisch

aus vorher berechneten Kurven, die eine mehrmalige Lichtreflexion in den dünnen Schichten berücksichtigen. Hierbei wurde angenommen, daß der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient k bis zu den dünnsten Schichten konstant sind, wie R. Schulze an Goldfolien bis zu $2\text{ m}\mu$ fand (4). Diese Annahme ist zwar nach früheren Arbeiten (5) strenggenommen nur für Dicken oberhalb $30\text{ m}\mu$ zulässig; bei der hier verlangten Genauigkeit reicht sie aber noch für geringere Dicken aus.

Wurde nun ein keilförmiger Einkristall so durch den Elektronenstrahl geschoben, daß auf dickere Stellen immer dünnere folgten, so gingen im Beugungsbild die Punkte in allmählich größer werdende Ringsegmente über, bis schließlich an den dünnsten Stellen nur noch Ringe vorhanden waren [vgl. (3)]. Der Übergang vollzog sich im allgemeinen zwischen 25 und $15\text{ m}\mu$, begann aber bei den einzelnen Folien bei verschiedenen Dicken. Unter dem Mikroskop zeigten die Folien hier kleine Risse. Während sie oberhalb $25\text{ m}\mu$ nach dem Ablösen in Wasser genau ihre vorherige Form beibehielten, zeigten die dünneren Schichten Abweichungen. Es war daher anzunehmen, daß sie beim Ablösen, wo sie ja starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, zerstört werden. Das beweist auch folgender Versuch. Unter den gleichen Bedingungen wie vorher wurde jetzt ganz wenig Silber auf Steinsalz aufgedampft, so daß es eben an der gelblichen Färbung auf der Spaltfläche zu erkennen war. Die Schichtdicke lag sicherlich unterhalb $10\text{ m}\mu$. Aber auch diese Schicht zeigte in Reflexion schon das Bild eines vollkommenen Einkristalles.

Diese Beobachtung kann man als Bestätigung der oben erwähnten Annahme ansehen, daß die dünnen Einkristallfolien sich in Wirklichkeit aus einem Mosaik ganz kleiner, gleichorientierter Kriställchen zusammensetzen. Beim Ablösen der Folien von der Unterlage trennen sich die einzelnen Kriställchen an den Berührungstellen und drehen sich ein wenig auf der Wasseroberfläche. Erst bei ganz dünnen Folien, bei denen sich nur wenige Lagen der kleinen Kristallite übereinander befinden, nimmt die Drehung größere Beträge an, da der Schicht wegen ihrer geringen Dicke der nötige mechanische Zusammenhalt fehlt, so daß schließlich aus den Ringsegmenten geschlossene Ringe entstehen. Aus der kontinuierlichen Intensitätsverteilung auf den Ringen und Ringsegmenten geht hervor, daß die gegeneinander gedrehten Kriställchen ungefähr eine Kantenlänge von 10^{-6} bis 10^{-7} cm haben müssen.

Es durften also dünnere Schichten als $20\text{--}25\text{ m}\mu$ nicht benutzt werden, weil sie sich nicht unzerstört ablösen ließen.

Um festzustellen, ob sich die Struktur mit der Dicke ändert, war es daher nicht möglich, dünnere Schichten als $20\text{ m}\mu$ zu verwenden. Bei dickeren zeigte sich aber keine solche Abhängigkeit, denn das Beugungsbild keilförmiger Schichten von $20\text{--}80\text{ m}\mu$ blieb unverändert, wenn sie senkrecht zum Elektronenstrahl verschoben wurden, nur nahm die Schärfe der Punkte und die Intensität des diffusen Untergrundes nach dickeren Stellen hin zu.

Solange sich die Steinsalzunterlage beim Aufdampfen auf niedriger Temperatur befand, zeigten die Metallschichten allgemein Debye-Scherrer-Ringe. Sie bestanden demnach aus vielen wirt durcheinanderliegenden kleinen Kriställchen. Nun erhöhte ich allmählich die Temperatur bei jeder weiteren Aufdampfung. Dabei traten bald auf den Ringen schwache Punkte auf, die bei höheren Temperaturen intensiver wurden (Fig. 3). Die Ringe wurden schwächer und verschwanden schließlich oberhalb einer bestimmten, für jedes Metall charakteristischen Temperatur. Die Orientierung der Kristalliten nahm kontinuierlich zu bis zum „Einkristall“, bei dem sie alle gleichgerichtet sind.

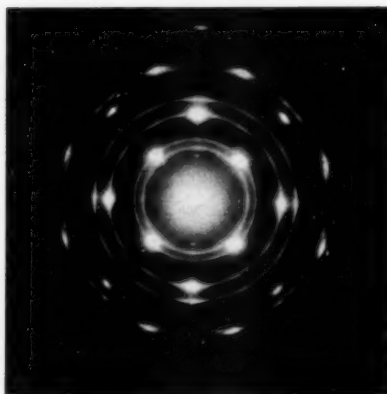


Fig. 3. Ag-Folie mit Faserstruktur

Die Lage der Metalleinkristalle zum Steinsalz ließ sich leicht bestimmen. Die aufgedampfte Schicht hatte genau die rechteckige Form ihrer Unterlage und behielt sie auch nach dem Ablösen im Wasser bei. Ihre Seiten waren also parallel den Kanten des Steinsalzwürfels. Nun wurde die Folie so in das Elektronenstrahlrohr gebracht, daß ihre Seiten parallel denen des Films verliefen. Aus der Lage des Beugungsbildes zum Filmrand konnte dann auf die Orientierung des Einkristalles zur Unterlage geschlossen werden.

Hierbei ergab sich, daß die kubisch-flächenzentrierten Metalle mit ihren Würfeln parallel den Steinsalzwürfeln aufwachsen während bei den kubisch-raumzentrierten Metallen Fe und Cr die (001)-Ebene parallel der (001)-Ebene des NaCl, die (010)-Ebene aber parallel der (110)-Ebene des NaCl sich einstellt. Hier ist also der Metallwürfel auf der Steinsalzoberfläche um 45° gegen den NaCl-Würfel gedreht.

Während ich von Ag, Au, Al, Ni, Pd und Cu gute Einkristalle herstellen konnte, war das bei Co, Fe und Cr nicht möglich. Die höchste Temperatur der Unterlage betrug hier 540° C, reichte aber zur vollkommenen Orientierung der Metallschicht noch nicht aus. Oberhalb 540° C verdampfte der Steinsalzkristall schon merklich, was an einem weißen Belag an den kühleren Stellen des Quarzrohres zu erkennen war, der sich leicht in destilliertem Wasser löste und mit Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag gab. Wenn aber der Steinsalzkristall teilweise verdampft, rauht sich seine Oberfläche auf und es liegen keine eindeutigen Verhältnisse mehr vor. Darum durften 540° C nicht überschritten werden.

Die Co-Schichten waren wohl weitgehend orientiert, zeigten aber neben den Punkten noch schwache Ringe. Bei Fe und Cr waren bei 540° C keine Ringe mehr vorhanden, doch enthielt die Folie drei verschiedene Orientierungsrichtungen.

Aus Tab. 1 geht hervor, wie hoch die Temperatur der Steinsalzunterlage mindestens sein muß, wenn die aufgedampfte Metallschicht vollkommene „Einkristallstruktur“ aufweisen soll. Die Werte

Tabelle 1

Metall	Gitterkonstante in ÅE	Temperatur in ° C	Gitter
Ni	3,52	370	kubisch flächenzentriert
β -Co	3,55	> 540	
Cu	3,60	300	
Pd	3,86	250	
Al	4,04	440	
Au	4,07	400	
Ag	4,08	150	kubisch raumzentriert
Fe	2,87	> 540	
Cr	2,88	> 540	

wurden auf $\pm 10^\circ$ C genau festgelegt. Meines Erachtens ist eine genauere Messung zwecklos, weil die Spaltflächen nicht immer gleich gut ausfallen und bei besonders guten der Temperaturpunkt etwas tiefer gefunden wurde. Auch ist es bei dickeren Schichten schwieriger, eine leichte Unorientierung noch festzustellen wegen des stärkeren diffusen Untergrundes, in dem die Ringe dann schlechter zu erkennen sind als bei dünneren von 20–30 μ .

Als Umschlagpunkt wählte ich die Temperatur, bei der 4 bis 6 aufgedampfte Schichten von 20–30 μ Dicke im Beugungsbild nur Einkristallinterferenzen zeigten. Allgemein ergab sich, daß die Struktur der Schichten gut reproduzierbar war, wenn die Steinsalzsplattfläche erst kurz vor dem Aufdampfen hergestellt wurde.

Bei älteren Spaltflächen erhielt ich bei den oben angegebenen Temperaturen manchmal noch schwache Ringe, also keinen vollkommenen Einkristall. Aluminium war hierfür besonders empfindlich. Da das Steinsalzmaterial aus in der Natur gewachsenen Blöcken bestand, enthielt es Verunreinigungen, die teilweise hygroscopisch waren. An schwülen Sommertagen bildeten sich schon nach kurzer Zeit auf einer frischen Spaltfläche kleine Wassertropfen. Es ist daher auch erklärlich, warum ältere Spaltflächen keine gute Orientierung der aufgedampften Folien bewirkten. Mit der Zeit überzogen sie sich je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit einer dünnen, meist unsichtbaren Wasserhaut, die die Oberfläche veränderte.

Bei einigen Folien traten außer den vorschriftsmäßigen Ringen noch solche auf, die sich dem Steinsalzgitter zuordnen ließen. Offenbar ist das NaCl , als die Schichten in Wasser abgelöst und später aufgefangen und getrocknet wurden, an ihnen haften geblieben. Halbzahlige Interferenzen oder andere nicht mit der Gittertheorie im Einklang stehende Ringe fand ich nicht.

Spezielle Eigenschaften der einzelnen Metalle

Kupfer. Bei Kupfer begann die Orientierung bei 100°C . Die Folien zeigten außer den Cu-Ringen stets noch fremde Ringe, die sich dem Cu_2O zuordnen ließen. Dieses entstand beim Ablösen der Schicht von der Unterlage, denn sie war an der Fläche, die dabei naß wurde, gebräunt. Kupfer, das ich auf eine dünne Zelluloidhaut aufdampfte und nicht mit Wasser in Berührung brachte, zeigte keine Cu_2O -Ringe.

Wie aus der Fig. 4 zu sehen ist, liegt die Gitterzelle des Cu_2O parallel ihrer Cu-Unterlage, aus der sie hervorging. Sie besteht aus einem flächenzentrierten Cu-Gitter und einem dagegen um $\frac{1}{4}$ in Richtung der Würfel diagonalen verschobenen raumzentrierten O-Gitter. Die Gitterkonstante ist $4,26\text{ \AA}$. Bei der Oxydation hat sich also das Cu-Gitter gedehnt und das O-Gitter eingeschoben. Daher ist die gleiche Orientierung des Cu_2O -Gitters mit der Unterlage verständlich. Auch Mehl, Rhines und Mc. Candless (6) fanden, daß Cu_2O parallel zur Cu-Unterlage aufwächst.

Die teilweise Oxydation der Folie gestattet, Näheres über ihren strukturellen Aufbau zu sagen. Wie das Beugungsbild einer Folie mit Faserstruktur (Fig. 5) zeigt, ist die Oxydschicht etwas weniger orientiert als ihre Cu-Unterlage. Wir sahen aber, daß das Cu_2O genau die gleiche Lage einnimmt wie das Cu, aus dem es entstand. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Orientierung in der Schicht

von unten nach oben zunimmt. Das würde aber andererseits bedeuten, daß die gerichteten Kriställchen schneller wachsen als die anderen, was auch F. Kirchner festgestellt hat (7).

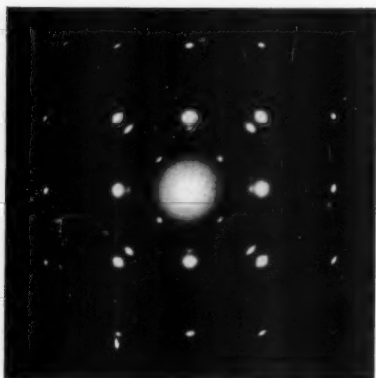


Fig. 4. Cu + Cu₂O.
Aufdampftemperatur des Cu 300° C

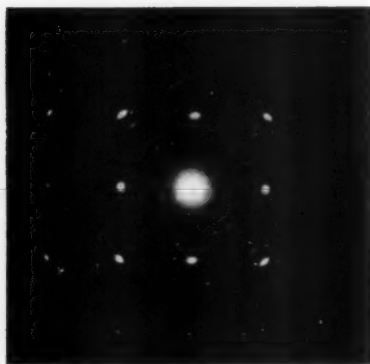


Fig. 5. Cu + Cu₂O.
Aufdampftemperatur des Cu 250° C

Nun fand ich aber vorher, daß äußerst dünne Schichten beim Ablösen zerstört werden. Dasselbe könnte ja auch für die untere Seite dickerer Folien gelten, wodurch ebenfalls eine größere Unregelmäßigkeit in der Cu₂O-Schicht als im darüberliegenden Cu zu finden wäre. Dem widerspricht aber Fig. 4, die zeigt, daß die untere Schichtseite eines Cu-Einkristalles beim Ablösen nicht verändert wird. Danach scheint die Struktur von der Dicke abhängig zu sein, jedoch nur ganz wenig.

Nickel. Nickel zeigte keine Besonderheiten. Die ersten Anzeichen einer Orientierung konnten bei 120° C festgestellt werden.

Palladium. Bei Palladium traten oberhalb 90° C die ersten Spuren einer Orientierung auf.

Eigenartigerweise waren die gefundenen Ringdurchmesser kleiner als die berechneten. Das entspricht einer größeren Gitterkonstanten als sie in Tabellen für Pd mit 3,86 Å heute meist angegeben wird (8). Einige

Aufnahmen ergaben sogar eine Gitterkonstante von 4 Å. Die Werte waren aber bei jeder Folie anders und nicht reproduzierbar. Im Mittel lagen sie ungefähr bei 3,91 Å. Ähnlich höhere Werte fand ich verschiedentlich auch bei anderen Autoren (9), (10). Worauf

sich die Abweichung vom Normalwert $3,86 \text{ \AA}$ zurückführen läßt, wurde nicht näher untersucht.

Kobalt. Kobalt ist allgemein bei Zimmertemperatur hexagonal und oberhalb 470°C kubisch flächenzentriert. Die bei Temperaturen unterhalb 470°C und sogar bei 20°C hergestellten Schichten zeigten neben den etwas verwaschenen Ringen des hexagonalen Typs noch diejenigen des kubischen, und zwar nahm die Intensität der hexagonalen mit steigender Aufdampftemperatur ab¹⁾. Oberhalb 220°C trat auf den kubischen Ringen eine Orientierung ein.

Aluminium. Bei Aluminium traten oberhalb 100°C die ersten Anzeichen einer Orientierung auf. Diese ist aber anders als bei den vorher besprochenen Metallen. Im Beugungsbild fällt der (220)-Ring durch seine größere Intensität auf (vgl. Fig. 6 von Au). Mit steigender Aufdampftemperatur wird er intensiver, die anderen schwächer.

Da bei senkrechter Durchstrahlung ein Ring entsteht, muß die Faserachse senkrecht auf der Folienoberfläche stehen. Parallel zur Faserachse liegt die (110)-Ebene, da nur sie reflektiert. Um zu bestimmen, welche Netzebene parallel zur Unterlage ist, wurde die Folie geneigt. Aus dem Neigungswinkel und dem Azimut der auftretenden Reflexe kann die kristallographische Richtung der Faserachse und damit die Ebene bestimmt werden, mit der die Kristallite auf dem Steinsalz aufgewachsen sind [vgl. (11)]. Die Rechnung ergab, daß eine Oktaederebene (111) parallel zur Unterlage liegt. Zunächst liegen die kleinen Kriställchen beliebig um die [111]-Richtung als Faserachse gedreht. Bei 200°C sind auf dem (220)-Ring 12 Intensitätsmaxima vorhanden (Fig. 6), die weiterhin zunehmen, während die dazwischen liegenden Ringteile schwächer werden. Oberhalb 350°C verdrängt dann der Einkristall allmählich die (111)-Struktur (Fig. 7), bis er bei 440°C nur noch allein vorhanden ist.

Die 12 Punkte auf dem (220)-Ring deuten an, daß bestimmte Stellungen der (111)-Ebene bevorzugt sind. Aus ihrer Lage zu den Folienkanten oder den Einkristallpunkten läßt sich leicht die be-

1) Daß das Kobaltgitter durch den kubischen Steinsalzwürfel irgendwie beeinflusst wurde, ist wenig wahrscheinlich, denn die Schichten, die nur Debye-Scherrer-Ringe zeigten, bestanden aus vielen kleinen wirt durcheinander liegenden Kriställchen. Man muß deshalb wohl annehmen, daß einige Kobaltatome, wenn sie zufällig sehr eng beieinander auf die Unterlage prallten, sich wegen der momentanen Temperaturerhöhung an dieser Stelle zu einem kubischen Gitter gruppierten, das bei der schnellen Abkühlung der Atome einfrohr und sich nicht mehr umwandeln konnte.

sondere Orientierung finden. Die Auswertung ergab, daß zwei bevorzugte Lagen der (111)-Ebene auf der Steinsalzoberfläche vor-

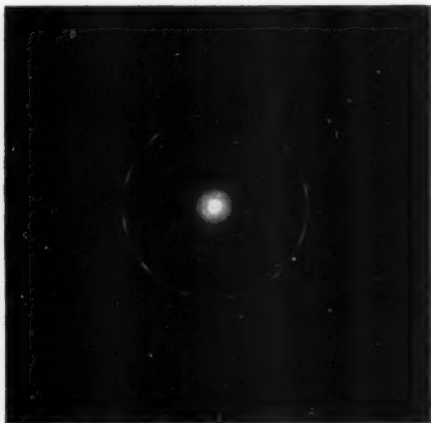


Fig. 6. Au-Folie bei 220° C hergestellt

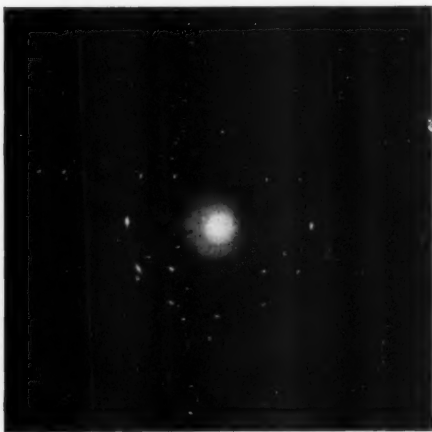


Fig. 7. Übergang der (111)-Struktur in die Einkristallstruktur (100) bei Al

kommen. Im Elementarwürfel bildet die (111)-Ebene ein gleichseitiges Dreieck. Dieses liegt nun so auf dem Steinsalzwürfel, daß eine seiner Seiten, die unter sich alle drei gleichwertig sind, parallel der Flächendiagonalen des NaCl-Würfels verläuft. Da nun auf der Unterlage die zwei Diagonalen gleichbeschaffen sind, so findet eine Parallellagerung der Dreieckseiten an beiden gleich oft statt, was aus der Intensität der Punkte hervorgeht.

Die [111]-Richtung, zu der der Elektronenstrahl parallel einfällt und die senkrecht auf der (111)-Ebene steht, ist eine dreizählige Symmetrieachse. Sie verursacht im Beugungsbild 6 Punkte mit 60° Winkelabstand auf dem (220)-Ring. Da nun die beiden (111)-Lagen entsprechend dem Winkel zwischen den Flächendiagonalen des Würfels um 90° gegeneinander versetzt sind, so ist das Beugungsbild der zweiten Stellung ebenfalls um 90° gegen

das erste gedreht. Auf dem (220)-Ring entstehen demnach insgesamt 12 Punkte mit 30° Abstand.

Das Beugungsbild des Aluminiums enthielt einige Male schwache Ringe von haftengebliebenem NaCl, sonst aber keine fremden Interferenzen. A. Steinheil, der Al-Folien ebenfalls durch Aufdampfen auf Steinsalz hergestellt hat, fand, daß sich einige Zeit nach dem Ablösen auf ihnen ein Oxyd mit bisher noch nicht beobachteter Struktur bildete (12). Ich konnte dieses nicht feststellen. Zwei Schichten, von denen die eine etwa $25\text{ m}\mu$, die andere ungefähr $50\text{ m}\mu$ dick war, zeigten, nachdem sie einen Monat und die letztere sogar ein halbes Jahr lang vor Staub geschützt bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, nur die Al-Ringe.

Damit ist noch nicht gesagt, daß sich auf ihnen kein Oxyd gebildet hat. Eine etwaige Oxydschicht kann aber höchstens einige Millimikron dick gewesen sein, weil sie sich sonst im Beugungsbild hätte bemerkbar machen müssen. Falls sich also auf den Al-Folien eine Oxydschicht gebildet hat, lag ihre Dicke weit unterhalb der von A. Steinheil gefundenen.

Gold. Dieselben Erscheinungen wie Aluminium zeigt auch Gold. Von einer bei 220°C hergestellten Folie wurde die Aufnahme Fig. 6 gemacht. Der Übergang zum Einkristall vollzieht sich genau so wie beim Al.

Silber. Da der Umschlagpunkt für Silber sehr niedrig liegt, ist es erklärlich, warum oft schon bei Zimmertemperatur die Folien eine deutliche Orientierung zeigten. Durch ganz langsames Aufdampfen (15 Min.) konnte sogar erreicht werden, daß die Debye-Scherrer-Ringe neben den Punkten stark zurücktraten. Hierbei hat eben die Wärmestrahlung des Glühbleches die Steinsalzplatte erhitzt, was sonst durch den elektrischen Ofen geschah. Bisweilen trat bei den schon ziemlich zum Einkristall orientierten Folien eine leichte Überlagerung mit der (111)-Struktur wie bei Al ein.

Eisen und Chrom. Wie beim Kobalt so war es auch beim Eisen und Chrom nicht möglich, Einkristalle zu erhalten, weil eine Temperatur von 540°C nicht überschritten werden durfte. Die ersten Zeichen einer Orientierung traten oberhalb 400°C auf. Bei 540°C waren die Ringe bei Fe ganz schwach, bei Cr vollkommen verschwunden. Dem Punktdiagramm (Fig. 8) lassen sich drei besondere Lagen der Kristallite zuordnen. Zunächst eine Orientierung, bei der (001) parallel zur Unterlage und (010) parallel zur (110)-Ebene des NaCl liegt. Die Metallwürfel sind gegen den Steinsalzkristall um 45° gedreht. Bei der zweiten und dritten Orientierung, die in der Folienebene um 90° gegeneinander verdreht sind, ist (110) parallel zur Fläche und die $[\bar{1}10]$ -Richtung parallel zu den Kanten des Steinsalzes. Die Fe- und Cr-Würfel liegen also mit

zwei parallelen Flächendiagonalen und den dazu senkrechten Würfelkanten auf der Unterlage, so daß diese Linien parallel zu den NaCl-Kanten verlaufen.

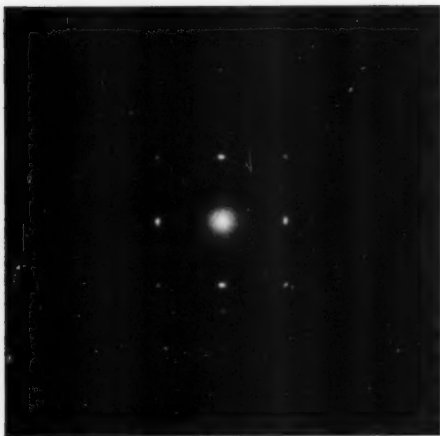


Fig. 8. Fe-Folie bei 480° C hergestellt

Von den drei Orientierungen kommt für Fe bei 540° C die Einkristallstruktur etwas stärker hervor, als die beiden anderen. Dagegen zeigt Cr schon bei 520° C ein deutliches Hervortreten der Einkristallstruktur, die bei 540° C fast nur noch allein da ist. Man kann darum annehmen, daß die Temperatur, oberhalb der die Einkristallstruktur vollkommen ist, nicht mehr sehr viel höher liegt.

Weitere Experimente, um die gefundene Orientierung zu erklären

Aus den Versuchen geht hervor, daß die regelmäßige Atomordnung in der Steinsalzspaltfläche nicht allein die Orientierung in der aufgedampften Metallschicht bewirkt. Da sich erst bei höheren Temperaturen eine bestimmte Ebene parallel zur Unterlage stellt, kommt der Wärme bei diesem Vorgang eine gewisse Bedeutung zu.

Um zu sehen, welchen Einfluß sie auf das Zustandekommen einer Orientierung hat, mußte die Richtwirkung der Unterlage ausgeschaltet werden. Ich wählte darum eine amorphe Unterlage, indem ich polierte Quarzplättchen und Molybdänblech mit glatter Oberfläche benutzte, das bei seiner Untersuchung mit Elektronenstrahlen in Reflexion verwaschene Ringe zeigte, was für ganz glatte (polierte) Oberflächen charakteristisch ist. Die Quarzplatten wurden vorher mit Chrom-Schwefelsäure und destilliertem Wasser gesäubert, während das Molybdänblech mit Wiener Kalk und reinem Alkohol von Verunreinigungen befreit wurde.

Silber, das bei 240° C auf Quarz aufgedampft worden war, zeigte Debye-Scherrer-Ringe, während Gold bei 480° C eine teilweise Orientierung mit (111) parallel zur Unterlage ergab (Fig. 9). Diese Struktur fand auch S. R. Swamy (14). Bei einer bei ungefähr

700° C hergestellten Goldschicht lag hauptsächlich die (110)-Ebene parallel zur Quarzplatte. Al auf Quarz und Molybdän zeigte ein ähnliches Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen trat eine teilweise Orientierung mit (100), bei höheren mit (110) parallel zur zur Unterlage auf. Dieselbe Reihenfolge der Orientierungen stellte K. R. Dixit (13) bei Al und Ag fest, das bei steigender Temperatur auf einem Molybdänblech als Unterlage getempert wurde.

Diese Versuche zeigen, daß in dem Gefüge der aufgedampften Schicht eine große Anzahl der Kristallite je nach der Temperatur der Unterlage mit einer ganz bestimmten Netzebene parallel zu ihr aufwächst. Dabei sind die Kriställchen um eine Achse senkrecht

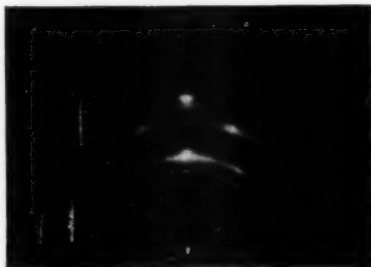


Fig. 9. Au auf Quarz
bei 480° C aufgedampft

zur Unterlage beliebig gedreht. Anders ist es dagegen bei einem Einkristall als Unterlage, auf dem infolge des anisotropen Aufbaues bestimmte Einstellungen eine bevorzugte Rolle spielen.

Nun blieb noch zu untersuchen, wie sich die Einkristalltemperaturen verschieben und die Orientierung ändert, wenn ein anderes Gitter als Unterlage benutzt wird. Hier ergaben sich drei Möglichkeiten, eine Änderung vorzunehmen:

1. Einen Kristall mit einer anderen Gitterkonstanten zu benutzen, während der übrige Gitteraufbau (Ionengitter) derselbe blieb.
2. An Stelle des aus verschiedenen Bausteinen zusammengesetzten Gitters ein solches mit nur einer Atomart zu verwenden.
3. Als Unterlage einen Kristall mit der gleichen Gitterkonstanten und denselben Atomen zu nehmen, wie sie das aufgedampfte Metall besitzt.

Um den Einfluß der Gitterkonstanten zu bestimmen, wurde zunächst nur sie geändert, während der Gitteraufbau (Ionengitter) erhalten blieb. Ich nahm darum statt Steinsalz (Gitterkonstante 5,628 ÅE) Sylvit (Gitterkonstante 6,28 ÅE) und dampfte Ag, Pd und Ni auf. Indem ich Ag (4,08), Pd (3,86), Ni (3,52) wählte, hatte ich die größte, eine mittlere und die kleinste Kantenlänge der untersuchten Metalle und konnte so zugleich feststellen, welchen Einfluß die Gitterkonstante des aufgedampften Metalles hat. Hierbei zeigte sich die gleiche Orientierung zur Unterlage wie bei Steinsalz, auch

ergaben Ag und Pd dieselben Einkristalltemperaturen wie vorher. Bei Ni lag sie höher. 410°C auf KCl gegenüber 360°C auf NaCl. Gelegentlich traten zwar schon bei tieferen Temperaturen Ni-Einkristalle auf, jedoch ließen sie sich nicht reproduzieren.

Man sieht also, daß der Einfluß der Gitterkonstanten klein ist und sich erst bei ziemlich großen Parameterunterschieden (Ni-NaCl) bemerkbar macht.

Als zweite Variante änderte ich den Gitteraufbau. Er wurde gleich dem des aufgedampften Metalles gemacht, wobei auch die Gitterkonstanten möglichst übereinstimmen sollten, um ihren Einfluß auszuschalten. Darum wählte ich die Kombination Ag auf Au und Au auf Ag. Die beiden Gitter unterscheiden sich jetzt nur noch in der Atomart, die Kantenlänge ist mit 4,08 (Ag) und 4,07 (Au) praktisch gleich.

Auf Steinsalz wurden etwa $10\text{ m}\mu$ dicke Ag- bzw. Au-Einkristalle hergestellt, die teilweise in Reflexion auf ihre Vollkommenheit hin untersucht wurden. Ihre Herstellungstemperatur lag etwa um 100°C höher als ihre Einkristalltemperaturen, so daß die Einkristalle ganz einwandfrei waren. Dann wurde bei verschiedenen Temperaturen eine 20 bis $30\text{ m}\mu$ dicke Au- bzw. Ag-Schicht aufgedampft, die so erhaltene Folie in Wasser abgelöst und in Durchstrahlung untersucht.

Auf Gold entstand bei höheren Temperaturen als 250°C ein Silbereinkristall und bei 300°C auf Silber ein Goldeinkristall. Ihr Gitter lag parallel dem der Unterlage. Demnach trat bei Ag auf Au eine Temperaturerhöhung, bei Au auf Ag eine Temperaturerniedrigung gegenüber NaCl ein.

Als letztes blieb noch die Atomart zu ändern übrig, als Unterlage also dasselbe Material zu nehmen wie das aufgedampfte. Es wurde Ag auf einen Ag-Kristall niedergeschlagen. Dabei wuchs er als Einkristall weiter, wenn er auf 100°C und höher erwärmt wurde. Es war sogar möglich, durch mehrmaliges Aufdampfen (5 bis 6 mal) bei 140° bis 150°C ungefähr $400\text{ m}\mu$ dicke Ag-Einkristalle herzustellen. Daß früher eine bedeutend niedrigere Temperatur gefunden wurde (3), ist auf die längeren Aufdampfzeiten bei geringem Abstand des Kristalles vom Glühblech zurückzuführen, wobei die Wärmestrahlung des Glühbleches den Kristall erwärmte.

Da die Aufdampfung nur 5 bis 15 Sek. dauerte, also ziemlich schnell geschah, war noch zu prüfen, ob die Einkristalltemperaturen bei längeren Aufdampfzeiten andere sind. Bei längeren Aufdampfzeiten stört aber die Anstrahlung der Unterlage durch das Glühblech. Um diesen Fehler auszuschalten, wurden die Schichten in

einem anderen Ofen hergestellt, in dem die Steinsalzplatte 8 cm vom Glühblech entfernt war. Die Aufdampfzeiten betrugen einige Minuten und in einigen Fällen sogar eine Stunde. Dabei konnte eine Abweichung von den bei kurzen Aufdampfzeiten gefundenen Werten nicht festgestellt werden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die Temperatur, oberhalb der ein Einkristall durch Aufdampfen auf einen anderen Einkristall entsteht, hauptsächlich von der Atom- und Gitterart und nur wenig von der Gitterkonstante der Unterlage abhängt. Die Aufdampfzeit ist ohne Einfluß.

Bei einigen Gold- und Aluminiumaufnahmen, aber vor allem beim Silber waren Punkte vorhanden, die verbotenen Reflexen entsprachen und unter denen besonders die von der (110)-Ebene auffielen (Fig. 10). Nun beobachtete ich, daß sie stärker auftraten, wenn das Wasser, in dem die Folie abgelöst wurde,

etwas NaCl enthielt. Ich vermutete daher, daß sie von ihm stammten. Um das zu prüfen, ließ ich eine solche Folie, nachdem ich eine Aufnahme von ihr gemacht hatte, ungefähr einen halben Tag im Beugungsrohr, ohne die Quecksilberfalle mit flüssiger Luft zu kühlen. Während dieser Zeit amalgamierten allgemein die Silberfolien und gaben später keine Reflexe mehr. Durch diesen Kunstgriff mußten ebenfalls bei der Folie mit den verbotenen Reflexen alle Silberpunkte aus dem Interferenzbild ausgelöscht werden.

Dennoch blieb ein Punktdiagramm übrig. Es ließ sich einem Steinsalzkristall zuordnen, der so aus der wäßrigen Lösung auf dem Silber aufgewachsen war, daß (001) parallel der Ag (001)-Ebene und seine [010]-Richtung parallel der [110]-Richtung des Silbers lag. Der NaCl-Würfel war also gegen den Ag-Würfel um [001] als Achse um 45° gedreht. Demnach stammten die verbotenen Ag-Reflexe vom NaCl.

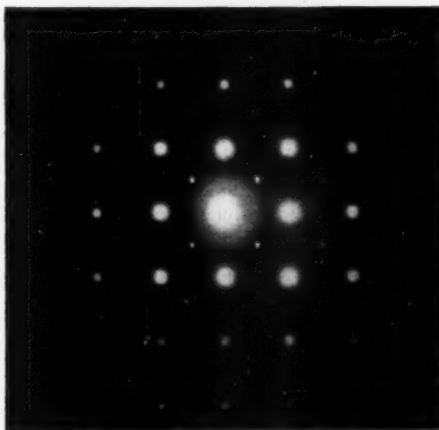


Fig. 10. Ag-Folie mit „verbotenen“ Reflexen, die von aufkristallisiertem NaCl herkommen

Es war nun von Interesse zu sehen, ob sich beim Aufdampfen von Steinsalz auf Silber dieselbe Orientierung ergab. Die aufgedampfte NaCl-Schicht wurde in Reflexion beobachtet und zeigte bei Zimmertemperatur der Unterlage Debye-Scherrer-Ringe, bei 340°C eine Orientierung mit der Oktaederebene (111) parallel zur Unterlage (Fig. 11). Aber die Dreieckseite von (111) lag nun nicht wie bei Au und Al parallel der Flächendiagonalen des Unterlagewürfels, sondern längs seiner Kanten.

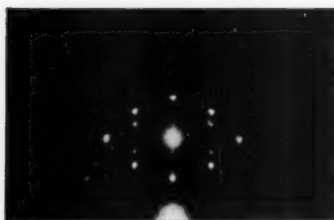


Fig. 11. NaCl bei 340°C auf einen Ag-Einkristall aufgedampft

Aus den beiden letzten Versuchen geht hervor, daß ein Lösungsmittel die Orientierung zwischen zwei Stoffen beeinflusst, was auch Sloat und Menzies (15) fanden. Sie führten das auf seine Dielektrizitätskonstante zurück.

Besprechung der Meßergebnisse

L. Royer (16), ferner Sloat und Menzies (15) untersuchten, wie Kristalle auf eine kristalline Unterlage aus Lösungen aufwachsen, und fanden, daß sich dabei solche Gittergeraden parallel stellen, die annähernd gleichen Atomabstand haben. Im allgemeinen trat dabei eine Gleichorientierung zwischen Unterlage und aufkristallisierter Substanz ein, wenn der Unterschied der beiden Gitterkonstanten kleiner als 10 bis 15 % war. In besonderen Fällen fand eine Gleichorientierung sogar bei noch größeren Abweichungen statt.

Diese Regel fand ich bei NaCl auf Ag bestätigt, wenn es aus einer wäßrigen Lösung aufwuchs. Wenn sich die Kante des NaCl-Würfels längs der Flächendiagonalen des Ag legt, ist der Unterschied zwischen zwei entsprechenden Atomabständen mit 2,89 Å beim Ag und 2,814 Å beim NaCl nur 2,63 % bezogen auf die Unterlage. Würde sich dagegen der NaCl-Würfel parallel zu den Ag-Kanten stellen, so gehört zu dem Parameterwert 2,814 Å des NaCl ein solcher von 4,08 Å bei Ag. Der Unterschied ist jetzt bedeutend größer und beträgt ungefähr 31 %.

Man könnte nun annehmen, daß sich die aufgedampften Metalleinkristalle ebenfalls zu einer solchen Gittergeraden in der Steinsalzoberfläche parallel stellen, mit der ihr Atomabstand annähernd übereinstimmt. Ag, Au, Al, Cu, Ni, Pd und β -Co müßten dann diagonal, Fe und Cr parallel zur Steinsalzwürfelfläche aufwachsen.

Ich habe aber gefunden, daß sich die kubisch-flächenzentrierten Metalle parallel und die raumzentrierten diagonal einstellen. Also genau das Gegenteil von dem, was nach obiger Regel zu erwarten war. Nun ergaben schon die Untersuchungen von Sloat und Menzies, sowie meine Beobachtungen an NaCl auf Ag, daß das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Orientierung haben kann. Fehlt das Lösungsmittel, so ist schon mit einem anderen Ergebnis zu rechnen. Außerdem wird sich das Na-Ion dem aufgedampften Metallatom gegenüber anders verhalten als das Cl-Ion.

Denkt man sich die eine Ionenart aus dem NaCl-Gitter entfernt, dann bildet die andere Ionenart ein einfaches kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Kantenlänge 5,628 AE.

Die Ebene des aufgedampften Metalles, die parallel zur Unterlage liegt, stellt sich dann so ein, daß alle ihre Atome denen der Unterlage, bei der jetzt die eine Ionenart fehlen soll, möglichst nahe kommen. Es ist dabei gleichgültig, ob längs einer Gittergeraden die Parameter besonders gut übereinstimmen. In erster Linie bestimmt nur das Minimum der Summe aller Atomabstände zwischen beiden Gitterflächen die Einstellung.

Kommt es aber vor, daß zwei Lagen fast gleiche Atomabstandssummen ergeben, wie es bei der (111)-Orientierung der Fall ist, so wählt sich die aufgewachsene Fläche diejenige aus, bei der längs einer Gittergeraden die Parameterunterschiede am kleinsten sind. Dann tritt also dieselbe Richtwirkung wie bei der Kristallisation aus Lösungen ein.

Die gefundenen Einstellungen sollen an einigen Zeichnungen näher erklärt werden (Figg. 12—16). Die Kreuze deuten die für die Richtwirkung ausschlaggebende Ionenart des NaCl-Gitters an, während die Punkte die Metallatome darstellen sollen. Die ausgezogenen Linien bezeichnen die gefundene Lage und die gestrichelten Linien geben an, welche Lage ohne Berücksichtigung der oben aufgestellten Gesetze noch denkbar wäre. Um ein möglichst übersichtliches Bild zu erhalten, zeichnete ich die aufgewachsene Metallebene so zum Gitter ihrer Unterlage, daß ein Metallatom und ein Atom der Unterlage zusammenfallen, die dann bei der Bildung der Abstandssummen nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen.

Aus den Figg. 12—14 ist ganz deutlich zu erkennen, daß bei den gefundenen Lagen die Summe der Entfernungen zwischen den Metallatomen und den Gitterpunkten der Unterlage kleiner ist als bei der gestrichelt gezeichneten Orientierung. Letztere würde aber der bisher allgemein gültigen Regel entsprechen [vgl. (17) und (18)]. Bei ihr stimmen wohl längs der NaCl-Diagonalen die Atomabstände

(3,98 ÅE) besser mit denen auf der Metallwürfelkante (4,08 bis 3,52 ÅE) überein, als wenn sich der Metallwürfel parallel zur NaCl-Kante (5,628 ÅE bzw. bei Berücksichtigung beider Ionenarten 2,814 ÅE) legt. Aber die Abstandssumme aller Atome zwischen den beiden

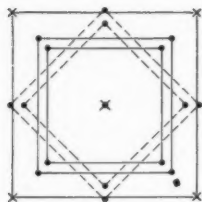


Fig. 12. Orientierung der (100)-Ebene von Ag und Ni auf Steinsalz

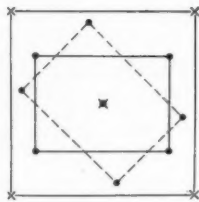


Fig. 13. Orientierung der (110)-Ebene von Fe und Cr auf Steinsalz

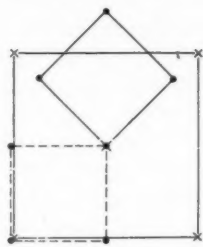


Fig. 14. Orientierung der (100)-Ebene von Fe und Cr auf Steinsalz

sich berührenden Flächen ist größer als bei der gefundenen Einstellung.

Fig. 15 zeigt die (111)-Orientierung des Al und Au auf der (001)-Ebene des NaCl und aus Fig. 16 geht die Einstellung der (111)-NaCl-Fläche auf der (001)-Ebene der Ag-Unterlage hervor. Hier ist die Abstandssumme in beiden eingezeichneten Lagen fast

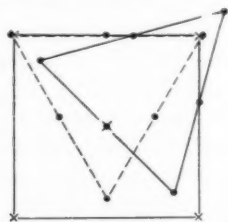


Fig. 15. Orientierung der (111)-Ebene von Al und Au auf Steinsalz

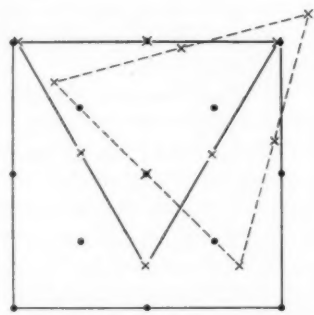


Fig. 16. Orientierung der (111)-Ebene von NaCl auf einem Ag-Einkristall

gleich. Aber bei der gefundenen Orientierung längs der Flächen-diagonalen stimmen bei Ag auf NaCl die Gitterparameter besser überein als bei der gestrichelt gezeichneten Lage längs einer Würfelkante. Andererseits findet man bei NaCl auf Ag eine bessere Übereinstimmung der Gitterparameter für die Anlagerung der (111)-Ebene an die Ag-Würfelkante.

Schließlich soll noch kurz die Frage erörtert werden, warum sich bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Netzebenen parallel zur Unterlage einstellen; mit steigender Temperatur legte sich ja bei den flächenzentrierten Metallen Al und Au und andeutungsweise auch bei Ag zunächst (111), dann (100) parallel zur Unterlage, während die raumzentrierten Metalle Fe und Cr zuerst mit (110), danach mit (100) auf der Steinsalzoberfläche aufwuchsen. Die (111)-Ebene beim flächenzentrierten und die (110)-Ebene beim raumzentrierten Gitter sind aber gerade die am dichtesten besetzten Netzebenen. Als nächste folgen die (100)-Ebene beim flächenzentrierten und die (100)-Ebene beim raumzentrierten Gitter. Bei den niedrigsten Temperaturen, bei denen überhaupt eine Orientierung stattfindet, legen sich demnach die am dichtesten besetzten Netzebenen parallel zur Unterlage, bei höheren Temperaturen die weniger dicht besetzten Netzebenen. Dieser Zusammenhang veranlaßte K. R. Dixit (13), die erste Atomlage als ein zweidimensionales Gas aufzufassen, dessen Dichte in bekannter Weise von der Temperatur abhängen soll. Diese Auffassung kann aber nur in sehr grober Annäherung ein Bild der wirklichen Verhältnisse liefern; sie ist deshalb auch nicht imstande, den beobachteten Zusammenhang zwischen der Besetzungsdichte der Netzebenen und ihrer Parallellagerungstemperatur quantitativ zu erklären.

Beim Aufdampfen von Cu, Pd, Ni und Co auf Steinsalz trat übrigens die (111)-Lagerung überhaupt nicht auf und beim Fe und Cr war neben der (110)-Orientierung noch eine ziemlich weitgehende (100)-Orientierung vorhanden. Diese Abweichungen sind offensichtlich auf den Einfluß des regelmäßigen Gitters der Unterlage zurückzuführen.

Anhang:

Einige weitere Beobachtungen an „irrationalen“ Interferenzpunkten

H. Lassen fand an dünnen Silbereinkristallen außer den normal zu erwartenden Interferenzpunkten auch noch solche, denen keine rationalen Indizes zugeordnet werden konnten (2). Sie lagen kreuzförmig um einen gewöhnlichen Interferenzpunkt. F. Kirchner und H. Lassen (19) haben diese irrationalen Interferenzpunkte als Schnittpunkte der Ewaldschen Ausbreitungskugel mit den Raumdiagonalen des reziproken Gitters gedeutet.

Neigt man nun einen äußerst dünnen Einkristall um eine Achse senkrecht zum Elektronenstrahl, so ist zu erwarten, daß die Kreuzpunkte als Schnitt der Ausbreitungskugel mit den Raumdiagonalen sich in dem Beugungsbild entsprechend verschieben. Das ist auch

tatsächlich der Fall. Doch ist die Intensität der vier Punkte nicht gleich groß, wie man zunächst erwarten könnte.

Dreht man nämlich die Folie mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, so treten die Kreuzpunkte an einigen Stellen besonders gut

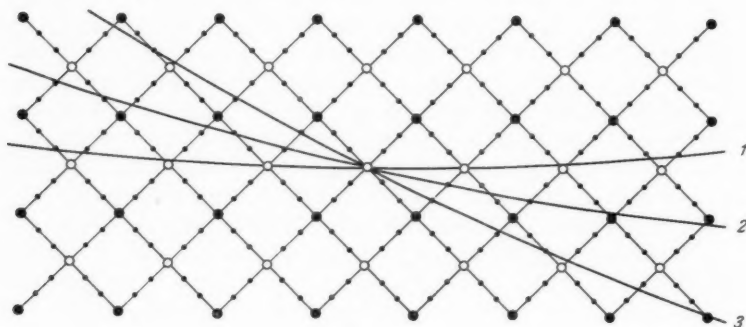


Fig. 17

hervor. Diese Stellen entsprechen dem Schnitt der Ausbreitungskugel mit $\frac{1}{6}$ der Würfeldiagonalen.

In Fig. 17 ist der Schnitt der Ausbreitungskugel mit dem

reziproken Gitter für drei charakteristische Neigungswinkel der Folie dargestellt. 1 gilt für senkrechte Durchstrahlung, 2 für einen Neigungswinkel von 12° und 3 für 26° . Das reziproke Gitter ist parallel zu einer Kante auf die Zeichenebene projiziert, so daß die Raumdiagonalen mit den Flächen-diagonalen zusammenfallen. Die $\frac{1}{6}$ -Teilung ist durch kleinere Punkte angedeutet. Bei den zugehörigen Figg. 18 und 19 sind die Kreuzpunkte an den Stellen am deutlichsten vorhanden, an

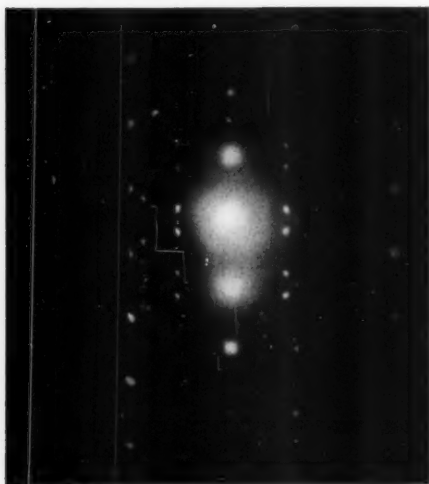


Fig. 18. Ag-Einkristall.
Winkel Foliennormale — Strahl 12°

denen die Ausbreitungskugel gerade durch so einen Teilpunkt geht. Je weiter der Schnitt von ihm entfernt ist, um so schwächer ist seine Intensität.

Es lag nun nahe, die Diagonalen, von denen bisher nur immer einzelne Punkte im Interferenzbild erhalten wurden, einmal der Länge nach zu photographieren, um ein genaues Bild von ihrer Beschaffenheit zu bekommen. Hierzu braucht man nur den Würfel um 45° um eine Achse parallel einer seiner Kanten zu neigen. Dann liegen in der Nähe des Durchstoßpunktes die Diagonalen in der Ausbreitungskugel. In der so erhaltenen Fig. 20 sind sie als gleichmäßig helle Linien abgebildet. Von einer Unterteilung ist jedoch nichts zu sehen. Daher kann man den Teilpunkten auch nicht die physikalische Deutung geben, wie sie die anderen Punkte des reziproken Gitters als Netzebenenabstand im ursprünglichen Gitter erhalten.

Zusammenfassung

Dünne Metallschichten (Ag, Au, Al, Cu, Co, Pd, Ni, Fe und Cr) wurden im Vakuum durch Aufdampfen auf Steinsalzspaltflächen hergestellt und in Durchstrahlung oder Reflexion auf ihre Struktur hin untersucht.



Fig. 19. Ni-Einkristall.
Winkel Foliennormale — Strahl 26°

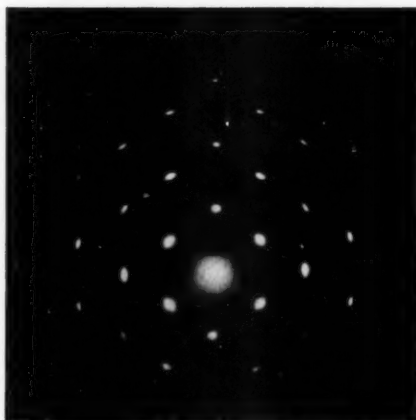


Fig. 20. Au-Einkristall.
Winkel Foliennormale — Strahl 45°

Oberhalb einer bestimmten, für jedes der Metalle Au, Ag, Al, Ni, Cu und Pd charakteristischen Temperatur der Unterlage besteht die aufgedampfte Schicht aus einem Kristallgebilde, das sich mosaikartig aus vielen kleinen Kristalliten zusammensetzt, die alle gleich orientiert sind, wodurch das Beugungsbild eines Einkristalles entsteht. Die Co-, Fe- und Cr-Folien besaßen bei 540°C , der höchsten verwendbaren Temperatur, noch keine vollkommene Einkristallstruktur. Bei Fe und Cr traten drei Orientierungen zugleich auf, wobei nach höheren Temperaturen hin diejenige zunahm, bei der (001) parallel zur Steinsalzoberfläche lag.

Die Würfel der kubisch-flächenzentrierten Metalle waren mit denen der Unterlage gleich orientiert, während die kubisch-raumzentrierten Metalle auf der Berührungsfläche um 45° gegen den Steinsalzwürfel gedreht aufwuchsen.

Weitere Versuche zeigten, daß die Temperatur, oberhalb der die „Einkristalle“ entstanden, sowohl vom aufgedampften Metall wie von der Unterlage abhängt.

Die bisher allgemeingültige Orientierungsregel für Stoffe, die auf einer kristallinen Unterlage aufwachsen, gilt nur für die Kristallisation aus einer Lösung. Für die im Vakuum aufgedampften Metallschichten muß sie erweitert werden.

Hat sich eine Ebene parallel zur Unterlage gestellt, so ist für ihre besondere Lage in erster Linie maßgebend, welchen Abstand ihre Atome von den nächstbenachbarten der Unterlage haben. Die Einstellung erfolgt in der Weise, daß für den Bereich einer Elementarzelle die Summe aus den Entfernungen der Atome der obersten Schicht der Unterlage von denen der aufliegenden Netzebene möglichst klein wird. Sind für zwei Lagen die Abstandssummen annähernd gleich, so bevorzugt die Ebene die Orientierung, bei der längs einer Gittergeraden ihre Atome mit denen der Unterlage ungefähr zusammenfallen.

Bei Al und Au stellt sich zuerst die (111)-Ebene, bei höherer Temperatur die (100)-Ebene parallel zur Unterlage. Daraus geht hervor, daß auch die Verschiedenheit der Besetzungsdichten dieser Netzebenen eine gewisse Rolle spielt.

Zum Schluß wird über einige weitere Untersuchungen an einer bereits von F. Kirchner und H. Lassen mitgeteilten neuen Interferenzerscheinung berichtet.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Johann Hamspohn-Stiftung ausgeführt, der ich an dieser Stelle meinen Dank aus-

sprechen möchte. Ganz besonders aber danke ich Herrn Prof. Dr. F. Kirchner und Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Lassen, der die Untersuchung angeregt hat, für ihr großes förderndes Interesse an meiner Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Mark u. R. Wierl, Ztschr. f. Phys. **60**. S. 741. 1930.
- 2) H. Lassen, Phys. Ztschr. **35**. S. 172. 1934.
- 3) H. Lassen u. L. Brück, Ann. d. Phys. [5] **22**. S. 65. 1935.
- 4) R. Schulze, Phys. Ztschr. **34**. S. 24. 1933.
- 5) H. Murmann, Ztschr. f. Phys. **80**. S. 161. 1933.
- 6) Mehl, Rhines u. Mc. Candless, Nature, Dezember **29**. S. 1009. 1934.
- 7) F. Kirchner, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 580. 1932.
- 8) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen S. 256. 1927.
- 9) A. W. Hull, Phys. Rev. **17**. S. 581. 1921.
- 10) G. Borelius u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **84**. S. 755. 1927.
- 11) F. Kirchner, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 593. 1932.
- 12) A. Steinheil, Ann. d. Phys. [5] **19**. S. 721. 1934.
- 13) K. R. Dixit, Phil. Mag. **16**. S. 1051. 1933.
- 14) S. R. Swamy, Proc. Phys. Soc. **46**. S. 739. 1934.
- 15) A. Sloat u. A. W. C. Menzies, Journ. Phys. Chem. **35**, 2. S. 2005. 1931.
- 16) L. Royer, Bulletin Soc. Franc. d. Min. **53**. S. 92. 1931.
- 17) L. Royer, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 16. 1935.
- 18) H. Lassen u. L. Brück, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 18. 1935.
- 19) F. Kirchner u. H. Lassen, Ann. d. Phys. [5] **24**. S. 113. 1935.

Köln a. Rh.

(Eingegangen 7. März 1936)

***Bahnvalenz und Richtungseigenschaften
in der Theorie der chemischen Bindung. I¹⁾***

Von Gertrud Nordheim-Pöschl

(Mit 2 Figuren)

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — I. Zweiatomige Moleküle: § 1. Die bisherige Heitler-Londonsche Theorie zwei- und mehratomiger Moleküle; § 2. Erweiterung der Theorie. Grundzustand von C_2 . Spinfunktionsprodukt; § 3. Bahnvalenz. Qualitatives Termschema von C_2 und O_2 ; α) Bahnvalenz. Termschema von C_2 , β) Termschema von O_2 ; § 4. Termschema von N_2 und Grundzustand von F_2 , CN, NO, BO, CO; α) Termschema von N_2 , β) Grundzustand anderer zweiatomiger Moleküle. — II. Mehratomige Moleküle: § 5. Bindungsenergie und Richtungseigenschaften von CH_4 , CH_3 , CH_2 ; α) Allgemeine Bemerkungen. Molekülmodelle, β) Spinfunktionen, γ) Theorie der Bindungsenergie, δ) Stabilität des Tetraeders, ϵ) Ergebnisse; § 6. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_4H_4 , C_2H_6 . Nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung; α) Molekülmodelle, β) Entartungsgrad der Säkulargleichungen, γ) Halbklassische Theorie, δ) Nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung, ϵ) Ergebnisse. — Anhang.

Einleitung

Die Heitler-Londonsche Theorie der chemischen Bindung (Spinvalenz) in ihrer ursprünglichen Form erwies sich zunächst streng anwendbar nur auf Moleküle, die aus Atomen in *S*-Zuständen beliebiger Multiplizität bestehen, oder von denen höchst ein Atom in einem *P*-Zustand ist. Sie konnte aber in dieser einfachsten Formulierung noch nicht Rechenschaft geben über die Wirkungsweise anderer Bindungstypen, die auf der Richtungsentartung von Atomzuständen beruht. Für solche Fragen ist von Slater und Pauling ihre Theorie der gerichteten Valenzen entwickelt worden. In dieser werden die Elektronen der Einzelatome als voneinander losgekoppelt betrachtet und als Störung nur die Wechselwirkung mit den Elektronen anderer Atome eingesetzt. Das Wesentliche dieser Methode, auf der ihr Erfolg beruht, ist daher, daß in ihr, zum Unterschied zur Heitler-Londonschen, nicht nur ein (im allgemeinen der tiefste), sondern verschiedene Zustände eines Atoms, und zwar solche, die derselben Elektronenkonfiguration entspringen, in die Störungstheorie eingeführt werden. Allerdings macht man

1) Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

dabei, eben wegen der Entkopplung der Elektronen, die Annahme, daß eine große Zahl von Atomzuständen praktisch gleiche Energie haben, auch solche, von denen experimentell bekannt ist, daß sie hoch (bis zu etwa 10 Volt) angeregt sind. Eine solche Anregungsenergie ist aber groß gegenüber der Bindungsenergie der Moleküle.

Um diese Inkonsequenz zu vermeiden und doch von der Möglichkeit Gebrauch zu machen, durch Mitnahme nicht nur von *S*-Zuständen die Richtungseigenschaften der Moleküle zu erfassen, liegt es nahe, eine entsprechende Erweiterung des ursprünglichen Heitler-Londonschen Schemas zu versuchen. Diese wird darin bestehen, daß man in das Störungsverfahren von Anfang an neben dem Grundzustand auch die nach der Erfahrung niedrig liegenden, angeregten Atomterme unter Berücksichtigung ihrer Anregungsenergie einbezieht.

Eine solche Theorie soll in dieser Arbeit systematisch durchgeführt und an charakteristischen Beispielen erläutert werden.

Es sei kurz der Grundgedanke dieser neuen Methode angegeben. Man läßt jedes Atom seine verschiedenen tiefen Zustände durchlaufen. Geht man aus von Atomen in *festen* Zuständen, so erhält man für jede Kombination der letzteren eine Gruppe von Molekültermen. Wenn in diesen verschiedenen Gruppen nun Terme gleicher Symmetrie und Multiplizität auftreten, so können sie nicht mehr als unabhängig voneinander angesehen werden, sondern es wird zwischen ihnen noch eine „Wechselwirkung“ bestehen, die in gleicher Näherung wie die Spinwechselwirkung betrachtet werden muß¹⁾. (Für die Durchführung dieser erweiterten Störungstheorie vgl. die ausführliche Darstellung für C_2 in § 2.) Diese Wechselwirkung bewirkt ganz allgemein eine Abstoßung der Energiekurven der betreffenden Terme, wobei wenigstens einer stark heruntergedrückt wird. Wir erhalten hiermit also molekülbildende Kräfte, die in der ursprünglichen Spinvalenztheorie nicht enthalten sind, und gerade diese sind es auch, wie im folgenden gezeigt wird, die eine Erklärung der Richtungseigenschaften der Moleküle liefern²⁾.

Wir wollen kurz diskutieren, welcher Kreis von Fragen durch diesen neuen Ansatz gelöst werden kann.

1) Es ist ja bekannt, daß sich zwei Potentialkurven (Energie eines Zustands eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Atomabstands) gleicher Symmetrie, wenn ihr Abstand nicht zu groß ist, gegenseitig abstoßen, wodurch die eine beträchtlich heruntergedrückt werden kann.

2) Ähnliche Gedankengänge sind schon von F. London, *Comptes Rendues du Congrès International d'Électricité*, Section I, Vol. II, S. 373, Paris 1932, angedeutet worden.

I. *Zweiatomige Moleküle* (§§ 2, 3, 4). Die Theorie der Spinvalenz liefert als Grundzustand immer den Zustand niedrigster Multiplizität, also immer ein Singlett bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen. Dies stimmt auch z. B. im Falle von N_2 und den Halogenen (vgl. § 4) mit der Erfahrung überein. Die Theorie scheint aber zu versagen im Falle von C_2 und O_2 , wo die Grundzustände als Triplets bekannt sind. Wie wir zeigen werden, erklärt sich dies durch unsern neuen Ansatz¹⁾ in elementarer Weise; und zwar folgt die starke Bindung des $^3\Pi_u$ -Terms, die ihn zum Grundzustand des C_2 macht, aus der gegenseitigen Beeinflussung der 3P - 3P -Konfiguration des C_2 mit 3P - 5S (§ 2, § 3 α), bzw. die des $^3\Sigma_g^-$ des O_2 aus der Wechselwirkung von 3P - 3P und 3P - 1D (§ 3 β). In dieser Wechselwirkung von Termen gleicher Multiplizität und Symmetrie möchten wir das eigentliche Wesen der „Bahnvalenz“ erblicken. Es sei betont, daß diese Definition abweicht von der ursprünglichen Formulierung von Heitler²⁾, der vermutet, daß die Bahnentartung eines Atomterms allein bereits für die Veränderung eines Termschemas (z. B. $^3\Sigma_g^-$ des O_2 liegt tiefer als ein Singletterm) verantwortlich sein könnte. Im Gegensatz dazu stellt sich z. B. heraus, daß ein Atom in einem 1D - oder 1P -Term nicht allein auf Grund einer Bahnentartung ein anderes Atom binden kann. Wohl aber kann infolge der besprochenen Wechselwirkung mehrerer Molekülterme gleicher Symmetrie das Vorhandensein einer Konfiguration, die einen Singlettatomterm enthält, durch Herunterdrücken eines anderen Terms beträchtlich zur Bindungsenergie beitragen.

Außer der Bestimmung der Grundzustände ist es möglich, ein qualitatives Schema für alle tiefen Terme von C_2 , O_2 und N_2 zu geben, das mit der Erfahrung ziemlich gut übereinstimmt. Außerdem werden für F_2 , CN , NO , BO und CO die Grundzustände diskutiert.

II. Für *mehratomige Moleküle* ist es das Hauptproblem, die Richtungseigenschaften der Molekülbindungen zu verstehen, ohne die Slater-Paulingschen gerichteten Eigenfunktionen für einzelne Elektronen zu benutzen. Wir diskutieren als typische Beispiele die einfachsten Kohlenwasserstoffe. Die Richtungseigenschaften von CH_2 , CH_3 , CH_4 (vgl. § 5) ergeben sich bereits durch Kombination der Molekülterme, die aus dem C-Atom im Grundzustand 3P und im angeregten 5S entstehen. Letzterer ist im wesentlichen allein für die Stärke der Bindung, ersterer für die Richtungseigenschaften dieser Moleküle maßgebend. Die Stabilität des Tetraedermodells für

1) Hierüber wurde schon an andrer Stelle, W. Heitler u. G. Pöschl, *Nature* 133. S. 833. 1934, kurz berichtet.

2) W. Heitler, *Naturw.* 17. S. 546. 1929.

CH_4 ergibt sich, auch ohne die Abstoßung der einzelnen H-Atome zu berücksichtigen, wie durch eine Störungsrechnung gezeigt wird.

In § 6 werden die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 behandelt. Auch hier ergeben sich alle bekannten Folgerungen hinsichtlich der Größe und Richtungseigenschaften der Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung, insbesondere die nicht freie Drehbarkeit der Doppelbindung schon aus der Berücksichtigung des 3P - und 5S -Terms der C-Atome allein.

Man kann neben den obigen qualitativen Betrachtungen auch zahlenmäßige Aussagen machen. Hierzu ist es notwendig, die in den Energiegleichungen auftretenden Parameter, nämlich die Coulomb- und Austauschintegrale, die im allgemeinen nicht bekannt sind, zu bestimmen. Man kann aus den wenigen experimentell bekannten Termen, z. B. von C_2 , O_2 , CH und durch Überlappungsbetrachtungen von Eigenfunktionen im Sinne von Slater-Pauling ihre ungefähre Größenordnung abschätzen (vgl. die Zusammenstellung im Anhang). Da diese Abschätzungen relativ grob sind und wegen einer Reihe weiterer Vernachlässigungen, die wir machen müssen, kommt unsern Zahlenangaben natürlich nur eine qualitative Bedeutung zu. Es zeigt sich aber, daß man die Integrale immer so wählen kann, daß man mit der Erfahrung in Übereinstimmung bleibt. Zusammenfassend erhält man ein Bild der Termenergien einer Reihe zweiatomiger Moleküle, die Bindungsenergien für CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 , die der altbekannten Fastadditivität der Energien der chemischen CH-Gruppen entsprechen, und die Größenordnung der Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um die Doppelbindung im C_2H_4 um 90° zu verdrehen.

Die Diskussion der Resultate für die einzelnen Moleküle findet man am Schluß der folgenden Paragraphen zusammengefaßt: für C_2 § 3 α , für O_2 § 3 β , für N_2 § 4 α , für CH_2 , CH_3 , CH_4 § 5 δ und für C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 in § 6 ϵ . Eine systematische Tabelle aller vorkommenden Wechselwirkungsintegrale mit Angabe der Größenordnung findet man im Anhang.

I. Zweiatomige Moleküle

§ 1. Die bisherige Heitler-Londonsche Theorie zwei- und mehratomiger Modelle

Der Formalismus der Heitler-Londonschen Theorie¹⁾, wie er von Heitler, London, Rumer und Weyl angegeben wurde, sei hier zunächst kurz in der Form zusammengestellt, wie wir ihn

1) Für eine ausführliche Darstellung dieser Theorie sei verwiesen auf die Monographie von W. Heitler im Handb. der Radiologie VI, 2 „Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung“, Leipzig 1933. Dort findet man auch

für unsere Zwecke benötigen. Seine wesentlichste Voraussetzung ist, daß man die Atome $A, B, C \dots$ in bestimmten festen Quantenzuständen betrachtet. Jedem kommt daher ein Spinnmoment

$$s_a = \frac{n_a}{2}, \quad s_b = \frac{n_b}{2}, \dots$$

zu, wo $n_a, n_b \dots$ die Zahl der Valenzelektronen der einzelnen Atome, d. h. der Elektronen mit parallelem Spin, ist. Wir nehmen weiter, der Einfachheit halber, die räumlichen Eigenfunktionen (E. F.) verschiedener Atome als orthogonal statt als fast orthogonal an (z. B. $\int u_a(1) u_b(1) d\tau = 0$).

Die Bestimmung der Wechselwirkung der Atome führt auf ein Säkularproblem zwischen den „reinen Valenzzuständen“; diesen entsprechen die verschiedenen Spinfunktionen mit einem Gesamtspin s , die nach dem Vektormodell bei der Wechselwirkung der Atome entstehen. Diese Funktionen lassen sich für $s = 0$ darstellen in der Gestalt¹⁾

$$(1,1) \quad \varphi = [AB]^{p_{ab}} [AC]^{p_{ac}} [BC]^{p_{bc}} \dots,$$

wobei die p_{ab}, p_{ac} usw. die Zahl der Valenzstriche bedeuten, die man zwischen den Atomen A und B , A und C usw. ziehen kann. Für diese müssen die linearen Relationen

$$(1,2) \quad \begin{cases} p_{ab} + p_{ac} + p_{ad} + \dots = n_a, \\ p_{ba} + p_{bc} + p_{bd} + \dots = n_b, \end{cases}$$

erfüllt sein. Für ein Gesamtspinnmoment $s > 0$ bestimmt man die reinen Valenzfunktionen mit Hilfe des „Atoms L “ mit dem Spinnmoment s , das die freien Valenzen darstellt. Dann kommen zu (1,1) noch die Spinfunktionen

$$[AL]^{p_{al}} [BL]^{p_{bl}}$$

und zu (1,2) noch die Bedingung

$$p_{la} + p_{lb} + \dots = 2s$$

hinzu.

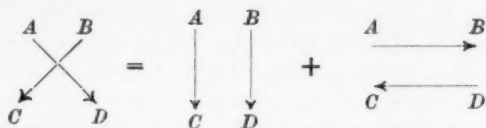
Die durch (1,1) gegebenen Valenzfunktionen sind nicht alle linear unabhängig. Es besteht zwischen je vier Atomen eine lineare Beziehung

$$(1,3) \quad [AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0,$$

ein Verzeichnis aller Originalarbeiten bis 1932 einschließlich. Hier sollen nur die für diese Arbeit wichtigsten und vor allem die neueren Arbeiten über chemische Bindung zitiert werden.

1) Es bedeuten A_1, A_2 die Spinkomponenten eines Elektrons von A , B_1 und B_2 die eines Elektrons von B und $[AB] = A_1 B_2 - A_2 B_1$ eine gegen Spindrehungen invariante Funktion, durch die die Absättigung von zwei Spins zu Null ausgedrückt wird. Veranschaulicht wird die Funktion $[AB]$ durch einen von A nach B gerichteten Valenzstrich. (Die von den normalen α, β abweichende Bezeichnungsweise wird aus in § 2 ersichtlichen Gründen gewählt.)

die man sich in Form



veranschaulicht denken kann. Es wird sich ein Teil der Funktionen (1,1) immer mit Hilfe von (1,3) durch die übrigen ausdrücken lassen. Eine vollständige Basis linear unabhängiger Valenzfunktionen kann auf folgende Weise¹⁾ leicht gefunden werden. Man denke sich die $A, B, C \dots$ auf einem Kreis angeordnet und bilde alle möglichen „kreuzungslosen“ Valenzstrichkonfigurationen. Diese, geschrieben in der Form (1,1), geben bereits die richtige Anzahl f von linear unabhängigen Valenzfunktionen $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_f$. Sie sind nicht orthogonal und normiert, aber man kann aus ihnen f orthogonale und normierte Linearkombinationen bilden, wie es im folgenden auch geschehen wird.

Seien die Atome für den Augenblick in festen S -Zuständen, so ist das Störungsproblem, daß die Wechselwirkungsenergie liefert, f -fach entartet. Es läßt sich schreiben in der Form

$$(1,4) \quad \varepsilon(\varphi_i \varphi_k) = \varphi_i \left\{ \sum_{a,b} C_{ab} - t_{ab}(AB) \right\} \varphi_k.$$

Dabei durchlaufen a und b unabhängig voneinander die verschiedenen Atome des Moleküls, C_{ab} und (AB) sind die bekannten Coulomb- und Austauschintegrale (C. J. und A. I.) für ein Atompaar²⁾, beide Funktionen der Entfernung zwischen A und B :

$$(1,5) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{ab} = \int u_a^*(1 \dots n_a) u_b^*(n_a + 1, \dots n_a + n_b) \mathcal{H} u_a(1 \dots n_a) \\ \quad \cdot u_b(n_a + 1, \dots n_a + n_b) \\ (AB) = \int u_a^* u_b^* T_{ab} \mathcal{H} u_a u_b = \int u_a^*(1, 2 \dots n_a) u_b^*(n_a + 1, \dots n_a + n_b) \\ \quad \cdot \mathcal{H} u_a(n_a + 1, 2 \dots n_a) u_b(1, n_a + 2 \dots n_a + u_b) \end{array} \right.$$

1) S. G. Rumer, Gött. Nachr. Juli 1932. G. Rumer, E. Teller und H. Weyl, ebenda, Oktober 1932.

2) Es ist im allgemeinen üblich, die sogenannte Coulombsche Ladungswechselwirkung des Moleküls als ein Integral über das E. F.-Quadrat mal Störung aufzuschreiben. Diese klassische Wechselwirkung wächst für zwei Atome mit dem Produkt der Wertigkeiten $Z_1 \cdot Z_2$, während der Beitrag, den die A. I. zur Bindungsenergie liefern, bestenfalls (d. h. wenn alle Valenzen abgesättigt sind) linear mit der Wertigkeit zunimmt. (Vgl. H. Hellmann, Ztschr. f. Phys. 82. S. 192. 1933.) Um diese Verhältnisse hier wenigstens grob in Rechnung zu ziehen, sei die klassische Ladungswechselwirkung C in Atompaar-Integralen zerlegt gedacht.

(\mathcal{H} ist die Wechselwirkungsfunktion des Atompaars und T_{ab} ist der Operator, der die Vertauschung¹⁾ eines Elektrons von A mit einem Elektron von B bewirkt.) Die Wechselwirkungsenergie wird also eine Funktion der verschiedenen Atomabstände im Molekül. Die t_{ab} sind Austauschoperatoren zwischen je zwei Atomen, die die folgende Wirkung haben: t_{ab} vertauscht die Endpunkte je eines Valenzstrichs, der von A ausgeht, mit je einem, der von B ausgeht; dabei bleibt der Richtungssinn der Valenzstriche, auf A und B bezogen, erhalten. Ein von A nach B gezogener Valenzstrich vertauscht seine Richtung. Durch Ausübung von t_{ab} wird jede Valenzfunktion φ_i in ein lineares Aggregat anderer Valenzfunktionen umgewandelt, die einzeln wieder durch das System $\varphi_1 \dots \varphi_f$ ausgedrückt werden können. ($t_{ab} \varphi_i = \sum_k c_{ik} \varphi_k$.)

Sind die Atome A, B, C nicht in S -, sondern in richtungs-entarteten (P -, D -)Termen (ihr Entartungsgrad sei g_a, g_b, \dots), so ist das Störungsproblem viel höher entartet. Dieser Tatsache kann man dadurch gerecht werden, daß man sich jede Zeile von (1,4) ersetzt denkt durch eine $g_a \cdot g_b \cdot g_c \dots$ reihige Matrix. Für jedes Paar von Atomzuständen werden die C_{ab} und (AB) , die bisher einfache Funktionen des Atomabstands waren, Matrizen. Es wird (bis auf $g_c \cdot g_d \dots$ reihige Einheitsmatrizen) z. B.:

$$(1,6) \quad (AB)_{m_a m_b}^{m_a' m_b'} = \int u_{a m}^* u_{b m}^* T \mathcal{H} u_{a m} u_{b m}$$

für alle Paare $m_a, m_b; m_a', m_b'$ (m_a, m_b usw. sind die Quantenzahlen des Drehimpulses bezogen auf die Verbindungslinie der einzelnen Atompaare als Rotationsachse).

Da die Abhängigkeit der Funktionen $u_{a m}, u_{b m}$ von m , bezogen auf die Achse, sich schreiben läßt als $e^{i m_a \varphi}, e^{i m_b \varphi}$, sind nur solche Integrale von Null verschieden, für die

$$(1,7) \quad \lambda = m_a + m_b = m_a' + m_b' = \lambda'.$$

Die verschiedenen richtungsabhängigen Integrale

$$(AB)_{m_a m_b}^{m_a' m_b'}, \quad (AC)_{m_a m_c}^{m_a' m_c'}$$

(und ebenso die E. F., mit Hilfe derer sie gebildet sind), beziehen sich auf die Verbindungslinie der zwei Atome A, B und A, C bzw. Es ist daher notwendig, das Molekülmodell in ein bestimmtes Koordinatensystem (z', ϑ', φ) hineinzulegen und die E. F. und A. I.

1) Die Integrale, die höhere Permutationen der Elektronen enthalten, sollen, wie üblich, hier vernachlässigt werden. Da wir unsere Integrale (C. I. und A. I.) jedoch halbempirisch, d. h. durch Vergleich mit bekannten Termwerten ermitteln, dürfte ihr Effekt wenigstens zum Teil in unseren Werten für die Bindungsenergie bereits enthalten sein.

der einzelnen Atompaaire auf dieses zu transformieren. Es werden sich dann die (gestrichenen) A. I., die sich auf das feste Koordinatensystem beziehen, ausdrücken lassen als Linearkombinationen der hinsichtlich der Verbindungslinien orientierten, ursprünglichen A. I. mit Zahlenfaktoren, die Funktionen der Richtungskosinusse dieser gegen die feste z' -Achse sind. Es wird also jedes

$$(1,8) \quad (AB)_{m_a m_b}^{m_a' m_b'} = \sum_i f_i(\vartheta_a, \vartheta_b; \varphi_a, \varphi_b) (AB)_i$$

und entsprechend die C_{ab}' . Summiert wird darin über die verschiedenen, nach (1,7) von Null verschiedenen

$$(AB)_i = (AB)_{m_a + m_b}^{m_a' + m_b'}.$$

Für den Spezialfall zweiatomiger Moleküle reduziert sich das Störungsproblem ganz wesentlich. Das Vektormodell liefert für zwei Atome A und B mit den Spinnmomenten s_a, s_b ($s_a \geq s_b$) $2s_b + 1$ verschiedene Wechselwirkungsarten, die durch einen Gesamtspin

$$s = s_a + s_b \quad s_a + s_b - 1, \dots, \quad s_a - s_b$$

gekennzeichnet sind. Zu jedem s (Singlett, Triplett usw.) gehört nur ein reiner Valenzzustand; die Spinfunktionen lassen sich nach (1,1) schreiben als

$$(1,9) \quad \varphi_p = \frac{1}{N_p} [AL]^{n_a - p} [AB]^p [BL]^{n_b - p}.$$

(p ist die Anzahl der Valenzstriche zwischen A und B , $1/N_p$ ein Normierungsfaktor.) Die gesuchte Bindungsenergie wird dann nach (1,4):

$$(1,10) \quad \varepsilon |1_{m_a m_b}^{m_a' m_b'}| = |C_{m_a m_b}^{m_a' m_b'}| + k_p |(AB)_{m_a m_b}^{m_a' m_b'}|,$$

wobei der Faktor $k_p = p - (n_a - p)(n_b - p)$ durch die Wirkung von t_{ab} auf φ_p zustande kommt.

Wegen (1,7) zerfällt (1,10); das bedeutet, daß man für zweiatomige Moleküle die Terme als Σ, Π, Δ ($|\lambda| = 0, 1, 2$) klassifizieren kann. Bei den Σ -Termen kann man noch zwischen Σ^+ und Σ^- unterscheiden und bei gleichen Atomen zerfallen alle Terme in gerade und ungerade; Terme verschiedener Symmetrie kombinieren nicht miteinander.

Haben die Atome noch abgeschlossene Elektronenschalen, deren abstoßende Wirkung man berücksichtigen will, so erhält die Energie Zusatzterme. Haben A und B je eine abgeschlossene Elektronenschale P_a und P_b , so kommt zu den E. F. ein Produkt

$$v_{a \text{ symm.}}(\bar{1}, \bar{2}) \cdot v_{b \text{ symm.}}(\bar{3}, \bar{4}) \cdot [\bar{1}\bar{2}][\bar{3}\bar{4}]$$

($\bar{1}, \bar{2}$ usw. bezeichnen die hinzukommenden Elektronen) dazu und es wird die Energie

$$(1,11) \quad \varepsilon_p = C + k_p (AB) - n_a (AB)_{P_b} - n_b (AB)_{P_a} - 2 (AB)_{P_a P_b},$$

wobei unter den Integralen wieder die entsprechenden Matrizen zu verstehen sind.

Für zwei Atome in S -Termen ergibt (1,10), daß die Energie eine monotone Funktion von p sein muß. Da man annehmen kann, daß analog zum H_2 -Molekül sowohl die C. I. als auch die A. I. negativ sind¹⁾ (die beiden Integraltypen sind von gleicher Größenordnung), ist als tiefster Term der mit der kleinsten Multiplizität, d. h. der, bei dem am meisten Elektronenpaare gebildet sind, zu erwarten. Im Falle richtungsentarteter Atomzustände braucht diese Termordnung nicht erhalten zu bleiben, aber trotzdem würde man auch hier einen Term niedrigster Multiplizität) es könnte ein Σ -, Π - oder Δ -Term sein) als tiefsten Molekülzustand erwarten. Wieso das nicht der Fall zu sein braucht, soll im folgenden gezeigt werden.

§ 2. Erweiterung der Theorie. Grundzustand von C_2 . Spinfunktionsprodukt.

Die Voraussetzung, daß die Atome A, B, C in festen Quantenzuständen seien, ist so lange berechtigt, als die Anregungsenergien höherer Terme dieser Atome groß sind gegenüber der chemischen Bindungsenergie. Dies ist aber sehr oft nicht der Fall, und es ist dann zu erwarten, daß für die molekulare Bindung alle Atomterme eine Rolle spielen, deren Anregungsenergie vergleichbar mit der Bindungsenergie ist. Hierin liegt die natürliche Erklärung dafür, daß nicht immer diejenigen Terme die tiefsten sein müssen, die der höchstmöglichen Zahl von gebildeten Elektronenpaaren entsprechen.

Wir betrachten alle Molekülterme gleichen Symmetriecharakters und gleicher Multiplizität (Rasse), die aus verschiedenen Atomkonfigurationen entstehen, sowie man sie in erster Näherung aus der Theorie (§ 1) bekommt. (Die Einzelatome durchlaufen dabei ihre tiefsten Zustände.) Zwischen allen diesen Termen wird nun noch eine „Wechselwirkung“ bestehen, die sich allgemein in einer zusätzlichen Abstoßung dieser Terme äußert, was ihre Ordnung wesentlich verändern kann. Das in § 1 dargestellte Säkularproblem wird also noch höher entarten.

Diese Betrachtung ist im Prinzip stets die gleiche und wird sich für alle folgenden Beispiele wiederholen. Wir wollen sie für den Grundzustand des C_2 als typischen Fall in allen Einzelheiten durch-

1) Der Einfachheit halber sollen im folgenden sowohl die Integrale (C. I. und A. I.) als auch die Bindungsenergie immer mit umgekehrtem Vorzeichen, d. h. positiv vom Nullniveau (die beiden Atome im Grundzustand unendlich weit voneinander entfernt) gezählt werden.

führen¹⁾. Später werden wir uns auf die Angabe der Resultate beschränken.

Der Grundzustand des *C*-Atoms ist ein ³*P*-Term aus der Konfiguration (2s)²(2p)³, der für alle organischen Verbindungen wesentlich scheinende Term ein ⁵*S* aus der Konfiguration (2s)(2p)³. Er liegt nach Bacher und Goudsmit²⁾ etwa 4,3 Volt hoch und viel tiefer als die andern aus derselben Konfiguration stammenden Zustände.

Aus zwei *C*-Atomen, beide im Grundzustand ³*P*, entstehen nach bekannten Regeln³⁾ die Molekülterme

$$(A) \quad \Delta_g, \Pi_g, \Pi_u, 2\Sigma_g^+, \Sigma_u^-$$

und zwar kommen diese als Singletts, Triplets⁴⁾ und Quintetts vor.

Ist aber ein *C*-Atom im ³*P* und eines im angeregten ⁵*S*-Zustand, so gibt es Triplets, Quintetts und Septetts⁵⁾ und zwar

$$(B) \quad \dots \Pi, \Sigma^+.$$

Da man nicht unterscheiden kann, ob das Atom *A* im ³*P* und *B* im ⁵*S*-Zustand ist oder umgekehrt, tritt jeder dieser Terme als gerader und ungerader auf (Resonanzeffekt).

Der Grundzustand⁶⁾ des *C₂* ist als ³ Π_u -Term bekannt. Ein solcher kommt in (A) und in (B) vor. Die beiden Potentialkurven, die diese Zustände veranschaulichen, haben, wie die folgende Rechnung zeigt, ein ziemlich flaches Minimum (vgl. die mittleren Kurven in Fig. 1); sicher liegen sie nicht tiefer als die ¹ Σ^- oder ¹ Π -Kurven.

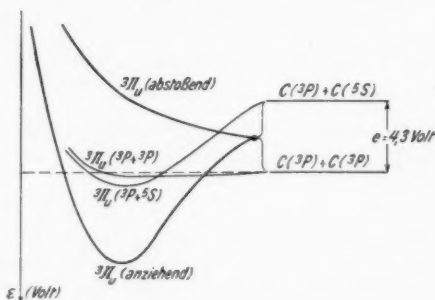


Fig. 1. Schematische Potentialkurven für die ³ Π_u -Terme des *C₂* ohne (mittlere Kurven) und mit Wechselwirkung (äußere Kurven)

1) Vgl. W. Heitler u. G. Pöschl, Nature **133**. S. 833. 1934, wo das qualitative Ergebnis für *C₂* und *O₂* bereits wiedergegeben ist.

2) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. **46**. S. 948. 1934.

3) E. Wigner u. E. E. Witmer, Ztschr. f. Phys. **51**. S. 859. 1928.

4) Für die Triplettterme ist in (A) „gerade“ mit „ungerade“ zu vertauschen.

5) Im folgenden sollen Terme höherer Multiplizität als Triplets bzw. Quartetts nicht mehr erwähnt werden, da auch experimentell keine solchen Molekülterme bekannt sind.

6) Vgl. etwa R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. **4**. S. 1. 1932; H. Jevons, Report on Band Spectra 1932. Der Einfachheit halber sei der ³ Π_g -Term gleich mitbehandelt.

Nun haben aber beide Molekülterme die gleiche Symmetrie und liegen auch nicht weit voneinander entfernt; sie müssen also *kombinieren*. Anschaulich gesprochen bedeutet dies (vgl. Fig. 1), die Potentialkurven können sich nicht kreuzen, sondern müssen sich abstoßen, wodurch eine der beiden Kurven ein tief liegendes Minimum bekommen muß (äußere Kurven in Fig. 1). Die „Wechselwirkung“ oder „Abstoßung“ ergibt sich in diesem Fall als recht bedeutend.

Mathematisch bedeutet das, daß die Energien der beiden ${}^3\Pi_u$ -Terme nicht durch einreihige Gleichungen vom Typus (1,10) gegeben werden, sondern daß die „Wechselwirkung“ zwischen ihnen in dem Nicht-diagonalglied einer zweireihigen Säkulargleichung zum Ausdruck kommt.

Berechnen wir zuerst die Energien der einzelnen Terme ohne Wechselwirkung (Diagonalglieder).

${}^3\Pi_{u,g}(A)$ hat die E. F. (es sind 1, 2, 3, 4 die Elektronen des C-Atoms A, 5, 6, 7, 8 die von B)

$$\psi_{u,g}(A) = \frac{2!2!}{\sqrt{8!}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P \eta_P P v_a(12) v_b(56) \cdot [u_{a_3}(34) u_{b_1}(78) \mp u_{a_1}(34) u_{b_3}(78)] \varphi_1.$$

Nach (1,9) ist die Spinfunktion mit $p = 1$, $n_a = 2$, $n_b = 2$

$$\varphi_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}} [12][56][AB][AL][BL].$$

Es ist notwendig, die E. F. von allen vier Elektronen der L-Schale aufzuschreiben ([12] und [56] bedeuten die Spinfunktionen der beiden hier abgesättigten s-Elektronen), da sie für den 5S -Term sämtlich Valenzelektronen sind.

Die Energie der beiden ${}^3\Pi$ -Terme von (A) wird nach (1,10)

$$(2,1) \quad \epsilon^A = C_{II} \pm C'_{II}$$

mit

$$C_{II} = \int v_a v_b u_{a_3} u_{b_1} \mathcal{H} v_a v_b u_{a_3} u_{b_1}; \quad C'_{II} = \int v_a v_b u_{a_3} u_{b_1} \mathcal{H} v_a v_b u_{a_1} u_{b_3}.$$

${}^3\Pi_{u,g}(B)$ andererseits hat die E. F.

$$\psi_{u,g}(B) = \sqrt{\frac{4!}{8!}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P \eta_P P \cdot \{\omega_a(1234) v_b(56) u_{b_1}(78) \varphi_2 \mp v_a(12) u_{a_1}(34) \omega_b(5678) \varphi_3\}.$$

Mit (1,9) ($p = 2$, $n_a = 4$, $n_b = 2$) ist

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{10}} [56][AB]^2[AL]^2; \quad \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{10}} [12][AB]^2[BL]^2$$

und es wird die Energie¹⁾ (die Resonanzintegrale sind vernachlässigbar klein, daher fallen die Terme hier zusammen)

$$(2,2) \quad \epsilon^B = C_{2II} + 2A_{2II} - e$$

1) Die A. I. (AB) sollen von hier ab nur mit dem Buchstaben A mit passenden Indizes geschrieben werden. Hier steht A_{2II} für $A_{2,1}^{\epsilon 1}$ [vgl. (1,6)]. $e = 4,3$ Volt ist die Anregungsenergie des 5S -Terms, die man abziehen muß, wenn man in der hier gewählten Bezeichnung die Bindungsenergie positiv auf ${}^3P - {}^3P$ als Nullniveau beziehen will.

mit

$$C_{2II} = \int \omega_a v_b u_{b_1}^* \mathcal{H} \omega_a v_b u_{b_1}; \quad A_{2II} = \int \omega_a v_b u_{b_1}^* T_{ab} \mathcal{H} \omega_a v_b u_{b_1}.$$

Man kann abschätzen¹⁾, daß ϵ^A klein ist. Dasselbe gilt für ϵ^B (das ziemlich große Integral A_{2II} wird kompensiert durch die 4,3 Volt des 5S -Terms). Nun kommen aber noch Nichtdiagonalglieder

$$\mathcal{H}_{ab} = \int \psi^{(A)} \mathcal{H} \psi^{(B)}$$

hinzu, die die „Wechselwirkung“ bedeuten. Die Ortsanteile der E.F. geben ein A. I. (es kommt kein C. I. vor; ψ_A und ψ_B sind orthogonal)

$$(2,3) \left\{ \begin{aligned} B_{II} \mp B'_{II} &= \int \psi_A T_{ab} \mathcal{H} \psi_B = \int v_b^2 \omega_a u_{b_1} T_{ab} \mathcal{H} v_a u_{a_0} u_{b_1} \\ &\mp \int v_b^2 \omega_a u_{b_1} T_{ab} \mathcal{H} v_a u_{a_1} u_{b_0}, \end{aligned} \right.$$

die Spinanteile einen Zahlenfaktor F , der auf folgende Weise zustande kommt.

Zunächst enthält F das Spinfunktionsprodukt $\varphi_1 t_{ab} \varphi_2$, das leider nicht durch eine so einfache Rechenregel zu gewinnen ist wie k_p in (1,9). Es ist in Einzelelektronen

$$\begin{aligned} \varphi_1(1234, 5678) &= \frac{1}{2\sqrt{3}} [12][56] [A_1 B_2 - A_2 B_1] [A_1 L_2 - A_2 L_1] [B_1 L_2 - B_2 L_1] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} [12][56] \cdot \frac{1}{2} \left\{ l_0 (\Phi_2(34) x_1(78) - \Phi_1(34) x_2(78)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} l_2 (\Phi_1 x_0 - \Phi_0 x_1) + \frac{1}{2} l_1 (\Phi_2 x_0 - \Phi_0 x_2) \right\}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_2(1234, 5678) &= \frac{1}{\sqrt{10}} [56] [A_1^2 B_2^2 - 2 A_1 A_2 B_1 B_2 + A_2^2 B_1^2] \\ &\quad \cdot [A_1^2 L_2^2 - 2 A_1 A_2 L_1 L_2 + B_1^2 L_2^2] \\ &= \frac{1}{\sqrt{10}} [56] \left\{ l_0 \left[\Phi_4(1234) x_0(78) - \frac{1}{4} \Phi_2 x_1 + \frac{1}{6} \Phi_2 x_2 \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} l_1 \left[\frac{1}{4} \Phi_2 x_0 - \frac{1}{6} \Phi_2 x_1 + \frac{1}{4} \Phi_1 x_2 \right] \right. \\ &\quad \left. + l_2 \left[\frac{1}{6} \Phi_2 x_0 - \frac{1}{4} \Phi_1 x_1 + \Phi_0 x_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

1) Vgl. Anhang. Dort wird eine Methode zur Abschätzung der Größenordnung der Integrale mit Hilfe des Slater-Paulingschen Verfahrens des Überlappens von E. F. angegeben. Durch Vergleich der Termenergien (als Funktion der Integrale) mit den bandenspektroskopisch bekannten Dissoziationsenergien kann man dann wenigstens qualitativ die Lage der verschiedenen Molekülterme zueinander bestimmen. Das C. I. ist immer ungefähr als ein Drittel des zugehörigen A. I. angenommen.

mit¹⁾

$$A_1^{n-r} A_2^r = \frac{1}{\binom{n_a}{r}} \Phi_r(1 \dots n_a) = \frac{1}{\binom{n_a}{r}} \sum_P \alpha_1 \dots \alpha_{n_a-r} \beta_{n_a-r+1} \dots \beta_{n_a};$$

$$B_1^{n-r} B_2^r = \frac{1}{\binom{n_b}{r}} \chi_r(n_a + 1, \dots, n_a + n_b); \quad L_1^{n-r} L_2^r = \frac{1}{\binom{n}{r}} l_r.$$

Es ist

$$\varphi_1(1234, 5678) \cdot \varphi_2(1234, 5678) = 0.$$

Vertauscht man dagegen etwa in φ_1 die Elektronen 1 und 7, so wird

$$\varphi_1(7234, 5618) \cdot \varphi_2(1234, 5678) = \frac{1}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{10}} \cdot 5.$$

Denselben Faktor mit dem richtigen Vorzeichen geben die Vertauschungen (18) (27), (28). (Die zugehörigen Integrale sind $B_{II} \mp B'_{II}$).

Nun muß man noch die verschiedene Normierung der beiden E. F. berücksichtigen und abzählen, wie oft das Integral $B_{II} \mp B'_{II}$ aus den antisymmetrisierten E. F. ψ^A und ψ^B entsteht. Bezeichnet man die Normierungsfaktoren von ψ^A und ψ^B mit $1/N_A$ und $1/N_B$, so kann man sich überlegen, daß das Integral immer so oft vorkommt wie das Quadrat der größeren der beiden Zahlen N_A, N_B beträgt. Damit ergibt sich der gesuchte Faktor

$$(2,4) \left\{ \begin{array}{l} F = \text{Spinprod.} \quad \times \text{Anz. d. Perm.} \\ \quad \times \text{Größere } (N_A^2, N_B^2) \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{1}{N_B} \cdot \eta_P \quad \text{hier zu} \\ F = \frac{1}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{10}} \cdot 5 \times 4 \\ \quad \times \frac{8! \cdot 2}{2! 2! 2! 2!} \cdot \frac{2! 2!}{\sqrt{8!}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2! \sqrt{4!}}{\sqrt{8!}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (-1) = -2\sqrt{5}. \end{array} \right.$$

Es sei hier schon darauf hingewiesen, daß immer dort, wo Spinfunktionen, die zu Termen des Typus (A) gehören, mit solchen des Typus (B) multipliziert werden, bei denen also die eine Funktion φ_1 eine abgeschlossene Elektronenschale [12] mehr hat als die andere φ_2 , die Funktionen nur kombinieren, wenn eines der beiden ausgetauschten Elektronen aus dieser abgeschlossenen Schale stammt²⁾.

1) Vgl. W. Heitler, a. a. O. S. 508 ff., 521 ff. Dort ist genauer angegeben, wie die Funktionen $A_1^{n-r} A_2^r$, die die Spinzustände eines Atoms bezeichnen, aufgebaut sind aus den $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n, \beta_1 \dots \beta_n$, den Spinkomponenten der einzelnen Elektronen eines Atoms.

2) Die scheinbare Inkonsistenz, daß man in den Diagonalgliedern die „Schalenglieder, die sich nach (1,11) ergeben würden, wegläßt, während nur Integrale dieses Typus die Wechselwirkung und damit das Herunterdrücken der Terme bewirken, ist hauptsächlich zur Vereinfachung der Theorie begangen worden. Außerdem kann man sich überlegen, daß diese gemischten „Schalenaustauschintegrale“ B (wie sie im folgenden immer bezeichnet werden sollen) größer als die „Schalenglieder“ in der Diagonale und meist mit einem ziemlich großen Zahlenfaktor behaftet sind (vgl. auch Anhang).

Es ist nämlich [12] zu jeder symmetrischen Spinfunktion der Leuchtelektronen 1,2 in φ_2 orthogonal.

Wir haben nun mit (2,1) bis (2,4) die gesuchte Säkulargleichung gefunden

$$(2,5) \quad \begin{vmatrix} 2 - C_{II} \mp C'_{II} & -2\sqrt{5}(B_{II} \mp B'_{II}) \\ -2\sqrt{5}(B_{II} \mp B'_{II}) & \epsilon - C_{2II} - 2A_{2II} + e \end{vmatrix} = 0$$

und erhalten damit als Störungsenergie

$$(2,6) \quad \begin{cases} \epsilon_{n,g} = \frac{C_{II} \mp C'_{II} + C_{2II} + 2A_{2II} - e}{2} \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{(C_{II} \mp C'_{II} - C_{2II} - 2A_{2II} + e)^2 + 80(B_{II} \mp B'_{II})^2}. \end{cases}$$

Aus Bandenspektren ist bekannt, daß der ${}^3\Pi_u$ -Term der tiefere ist. Da man abschätzen kann, daß das Integral C'_{II} vernachlässigbar klein ist, wird die Termdifferenz allein durch das Nichtdiagonalglied gegeben. Und zwar muß $|B_{II} + B'_{II}| < |B_{II} - B'_{II}|$ sein, d. h. etwa B'_{II} (in unserer Bezeichnung) negativ.

Die Abschätzung der Größe der Integrale ergibt qualitativ¹⁾, daß die besprochene Wechselwirkung der ${}^3\Pi_u$ -Terme wirklich ausreicht, um einen dieser Zustände sehr tief herunterzudrücken (vgl. Fig. 1), so daß er sehr leicht der Grundzustand des Moleküls sein kann²⁾. Im nächsten Paragraphen soll das durch Vergleich mit den übrigen Molekültermen näher begründet werden.

§ 3. Bahnvalenz. Qualitatives Termschema von C_2 und O_2

a) Bahnvalenz. Termschema von C_2

Bei der Bestimmung der Energie der übrigen Molekülterme des C_2 tritt ein ähnlicher Effekt auf wie der im letzten Paragraphen diskutierte. Wenn aus einer bestimmten Atomkonfiguration mehrere Terme gleicher Symmetrie entspringen [z. B. ${}^1\Sigma_g^+$ -Terme aus (A), kommend aus richtungsentarteten Atomtermen], so stoßen sich diese Terme ab und man hat wieder ein Säkularproblem für sie

1) Von den Integralen ist C_{II} klein, C'_{II} vernachlässigbar, $A_{2II}(C_{2II})$ groß, B_{II} groß, B'_{II} mittelgroß. Nach Mulliken ist die Dissoziationsenergie des ${}^3\Pi_u$ -Terms in Volt $\epsilon_{3\Pi_u} = 5,5$, die des ${}^3\Pi_g$ -Terms $\epsilon_{3\Pi_g} = 3,1$ und die Differenz 2,4. Dies läßt sich nach (2,4) etwa mit den Zahlenwerten

$A_{2II} \sim 2,2$; $C_{2II} \sim 0,7$; $C_{II} \sim 0,1$; $C'_{II} = 0$; $B_{II} = 0,85$; $B'_{II} = -0,28$ erfüllen.

2) Aus unsern Überlegungen folgt, daß dieser in zwei Atome im Grundzustand dissoziiert, während der obere Zustand, der möglicherweise überhaupt einer Abstoßungskurve entspricht, in $C({}^3P) + C({}^3S)$ zerfallen wird (vgl. Fig. 1).

zu lösen¹⁾ [vgl. (1,6)]. Zusammen mit der Wirkung der im vorigen Paragraphen eingeführten B -Integrale (Kombination von Termen gleicher Symmetrie aus *verschiedenen* Atomkonfigurationen), wo auch Elektronen in verschiedenen Bahnzuständen ausgetauscht werden, ist dies der Effekt, den man sinngemäß als *Bahnvalenz* zu interpretieren hat.

Die Bahnvalenz beruht ganz wesentlich auf der gegenseitigen Abstoßung von Termen gleicher Rasse. Diese „Wechselwirkung“ gibt Anlaß zu einem neuen Typus von Molekülbildungskräften, die den Spinvalenzen entgegenwirken oder diese ersetzen können. Zum Unterschied zu der Betrachtung von Heitler²⁾ braucht man aber im allgemeinen die Wechselwirkung von Termen, die aus verschiedenen Atomkonfigurationen entstehen. So trägt ein Singlettatomzustand allein, der keine freien Valenzen hat, auch wenn er bahnentartet ist, zur chemischen Bindung kaum etwas bei. Z. B. geben zwei Atome in 1D -Zuständen drei $^1\Sigma_g^+$ -Terme. Nach (1,10) ist aber der Faktor $k_p = 0$; das bedeutet, daß [abgesehen von Gliedern, die abgeschlossenen Schalen entsprechen, vgl. (1,11)] sowohl in den Diagonal-, wie in den Nichtdiagonalgliedern nur C.I. stehen, die nur eine sehr kleine Bindungsenergie der Terme geben würden.

Die Singletterme [nur aus (A)] haben nach (1,9) die Spinfunktion

$$(3,1) \quad \varphi = [12] [56] [AB]^2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{3}}.$$

Mit den im Anhang angegebenen E.F. und Integralen wird z. B. die oben erwähnte zweireihige Säkulargleichung für die Energie des $^1\Sigma_g^+$ -Terms (Schalenglieder weggelassen; der Faktor $\sqrt{2}$ im Nichtdiagonalglied kommt von der Normierung)

$$(3,2) \quad \begin{vmatrix} s - C_0 - 2A_0 & -2\sqrt{2} (C_{01} + A_{01}) \\ \dots & s - (C_1 + C_1') - 2(A_1 + A_1') \end{vmatrix} = 0.$$

Dabei sind C_1' und A_1' die Integrale, die einen zusätzlichen Austausch von Bahnimpuls entsprechen, während A_{01} das nichtdiagonale Wechselwirkungsintegral zwischen den beiden Termen ist.

Über die Größenordnung der Integrale läßt sich sagen, daß $A_0(C_0)$ und $A_1'(C_1')$ klein, $A_{01}(C_{01})$ mittelgroß und $A_1(C_1)$ groß sein dürften. Über das Vor-

1) In diesem Problem treten außer den gewöhnlichen auch Integrale vom Typus (1,6) auf, die z. B. bedeuten, daß außer Elektronen auch Bahnimpuls zwischen den beiden Atomen ausgetauscht wird (A_1'), und Wechselwirkungsintegrale zwischen Termen mit verschiedenen Bahnimpulsen der einzelnen Atome ($A_{01} = A_{00}^{1-1}$).

2) W. Heitler, Naturw. 17. S. 546. 1929. Dort wird zwar richtig auf Vorhandensein und Bedeutung von „Bahnvalenz“ hingewiesen, aber, im Gegensatz zu unseren Resultaten, vermutet, daß sie immer dann auftritt, wenn molekulare Σ -Terme aus richtungsentarteten Atomzuständen entstehen.

zeichen dieser Integrale gibt die Abschätzung keinen Aufschluß¹⁾. Wir setzen sie im allgemeinen positiv (!), bis auf A_1' , das wir gezwungen sind als negativ anzunehmen, um mit bandenspektroskopischen Daten in Übereinstimmung zu bleiben²⁾.

Daß der ${}^3\Pi_u$ -Term tiefer liegen kann als der hier diskutierte ${}^1\Sigma_g^+$, beruht wesentlich auf der „Wechselwirkung“ (A) und (B) (§ 2), also auf dem Vorhandensein eines großen Nichtdiagonalglieds. Dieses hat in der Säkulargleichung (2,5) für ${}^3\Pi_u$ erstens einen größeren Faktor ($2\sqrt{5}$ statt $2\sqrt{2}$) und zweitens ist die Summe der Integrale $B_{II} \mp B'_{II}$ groß, dagegen $A_{01} + C_{01}$ nur mittelgroß (vgl. Anhang).

Der Vollständigkeit halber seien die Säkulargleichungen der anderen Molekülterme, die alle Anziehungsterme sein, aber höher liegen werden als der tiefere ${}^3\Pi_u$, angegeben. Für die Singletts erhält man³⁾

$$(3,3) \quad {}^1\Sigma_u^-: \quad \epsilon^- = C_1 - C_1' + 2(A_1 - A_1');$$

$$(3,4) \quad {}^1\Pi_{u,g}: \quad \epsilon_{u,g} = C_{II} \mp C'_{II} + 2(A_{II} \mp A'_{II});$$

$$(3,5) \quad {}^1A_g: \quad \epsilon_A = C_A + 2A_A.$$

Es bleibt die Behandlung der ${}^3\Sigma$ -Terme aus (A) und (B). Man erhält für

$$(3,6) \quad {}^3\Sigma_g^-: \quad \epsilon = C_1,$$

$$(3,7) \quad {}^3\Sigma_g^+: \quad \epsilon = C_1 + 2A_1 - \epsilon.$$

1) Außer etwa bei B_{II} und B'_{II} , in denen dasselbe Elektronen-A.I. b_2 mit verschiedenem Vorzeichen vorkommt (vgl. Anhang).

2) Das findet man auch bei W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A. 144, 166. 1934. S. 174. Sein Integral $C_{II} II' II$ ist unser A_1' und wird bei ihm als klein und negativ angenommen.

Mit den Zahlenwerten

$$C_0 = 0,05, \quad C_{01} = 0,1, \quad C_1 = 0,3, \quad C_1' = 0;$$

$$A_0 = 0,3, \quad A_1 = 1,4, \quad A_1' = -0,2, \quad A_{01} = 0,4.$$

wird die Energie der beiden ${}^1\Sigma_g^+$ -Terme $\epsilon^+ = 3,32; 0,08$. Mulliken (a. a. O.) berechnet zwei tiefe ${}^1\Sigma_g^+$ -Terme mit den Bindungsenergien 3,5 und 3,35 Volt.

3) Mit den S. 273 Fußnote 2 angegebenen Zahlenwerten würde $\epsilon^- = 3,5$ sein, ${}^1\Sigma_u^-$ tiefer liegen als ${}^1\Sigma_g^+$. Das dürfte aber keine physikalische Realität besitzen (vgl. weiter unten).

Die Lage der ${}^1\Pi$ -Terme ist experimentell (vgl. Mulliken, a. a. O.) genau zu 3,1 Volt (${}^1\Pi_u$) und 0,2 Volt (${}^1\Pi_g$) bekannt. Mit (vgl. S. 271 Fußnote 1) $C_{II} = 0,1$, $C'_{II} = 0$ und (3,4) ergibt sich $A_{II} = 0,85$, $A'_{II} = -0,8$ Volt, was mit der Abschätzung „mittelgroße Integrale“ übereinstimmt. Auch hier hat das A. I. A'_{II} , das einem zusätzlichen Austausch von Bahnimpuls entspricht, einen negativen Wert. Jedenfalls liegen die ${}^1\Pi$ -Terme höher als der Grundzustand.

Für (3,5) gilt $C_A \sim C_1$; $A_A \sim A_1$. Mit den oben verwendeten Zahlenwerten wird $\epsilon_A = 3,1$ Volt. Nun ist bei Mulliken ein 1A_g -Term mit der Bindungsenergie von etwa 4 Volt angegeben. Unsere Theorie würde das aber nur dann liefern, wenn das A. I. A_A aus einem hier nicht ersichtlichen Grund wesentlich größer wäre als A_1 . Unsere qualitative Abschätzungsmethode ergibt das aber nicht.

Beide Terme liegen hoch. Für den ${}^2\Sigma_u^+$ -Term dagegen resultiert eine dreireihige Gleichung

$$(3,8) \quad {}^2\Sigma_u^+ : \begin{vmatrix} \varepsilon - C_0 & -\sqrt{2} C_{01} & 2\sqrt{10} B_1 \\ \dots & \varepsilon - C_1 & 4\sqrt{5} B_3 \\ \dots & \dots & \varepsilon - C_2 - 2A_2 + e \end{vmatrix} = 0.$$

In dieser kommt sowohl die Bahnentartung wie die B -Entartung zur Geltung. Der Faktor von B_2 und B_3 ist bis auf etwas andere Normierung (Zusatzfaktor $\sqrt{2}$ bzw. 2) derselbe wie der von $B_{II} + B'_{II}$ (§ 2), da dieselben Spinfunktionen kombinieren. A_2 ist das Resonanz-A.-I. (${}^3P_0 - {}^5S = {}^3P_0 - {}^5S$), B_2 und B_3 Wechselwirkungsintegrale (${}^3P_0 - {}^3P_0 = {}^3P_0 - {}^5S$) bzw. (${}^3P_1 - {}^3P_1 = {}^3P_0 - {}^5S$). Die Abschätzung liefert einen ${}^3\Sigma_u^+$ und ${}^3\Sigma_g^-$ als schwache Anziehungsterme, dagegen zwei ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Sigma_g^+$ und den aus (A) entstehenden 3A_u als Abstoßungsterme.

Bisher haben wir die Lage der C_2 -Terme nur aus der Kombination der Terme (A) und (B) bestimmt. Eine vollständige Behandlung verlangte auch die Berücksichtigung des nur etwa 1,7 Volt hochliegenden $(2s)^2(2p)^2{}^1D$ -Terms des C -Atoms¹⁾. Aus ${}^3P - {}^1D$ entstehen auch Tripletterme und zwar

$$(C) \quad 3\,{}^3\Pi_g, \quad 3\,{}^3\Pi_u, \quad 2\,{}^3\Sigma_g^-, \quad 2\,{}^3\Sigma_u^-, \quad {}^3\Sigma_g^+, \quad {}^3\Sigma_u^+,$$

die mit denen gleicher Symmetrie aus (A) und (B) kombinieren und das Termschema verändern können. Ebenso werden die aus (A) kommenden Singletts gestört durch Singletts aus ${}^1D - {}^1D$

$$(D) \quad 2\,{}^1A_g, \quad {}^1A_u, \quad 2\,{}^1\Pi_g, \quad 2\,{}^1\Pi_u, \quad 3\,{}^1\Sigma_g^+, \quad 2\,{}^1\Sigma_u^-$$

und aus ${}^5S - {}^5S$ [${}^1D - {}^5S$] liefert nur Quintetts]

$$(E) \quad {}^1\Sigma_g^+, \quad {}^3\Sigma_u^+.$$

Es wird vor allem durch (E) ein starkes Herunterdrücken des tiefsten ${}^1\Sigma_g^+$ und ${}^3\Sigma_u^+$ -Terms bewirkt. (Die genaue Rechnung sei weggelassen.) Die starke Wechselwirkung der ${}^1\Sigma_g^+$ -Terme [(A), (B) und (E)] wird zum Teil kompensiert durch die aus (D) kommenden Terme dieser Symmetrie. Es ist dafür notwendig, die Abstoßungsintegrale der Elektronenschalen (12), (34) und (56), (78) wenigstens teilweise zu berücksichtigen, ebenso wie für die Behandlung der aus (C) entspringenden Tripletterme. Mit Berücksichtigung aller dieser Effekte wird jedenfalls der ${}^1\Sigma_g^+$ -Term tiefer liegen als ${}^1\Sigma_u^-$ und ${}^3\Sigma_u^+$ nicht wesentlich höher als ${}^3\Sigma_g^-$.

1) Der 2,67 Volt angeregte 1S -Term gibt z. B. Tripletterme (${}^3P - {}^1S$). Die Wechselwirkungsglieder enthalten aber nur kleine Integrale und daher soll dieser Atomterm vernachlässigt werden.

2) R. S. Mulliken (a. a. O.) gibt eine ungefähre Termdifferenz von 1,75 Volt zwischen ${}^3\Sigma_u^+$ und ${}^3\Sigma_g^-$ an, was nicht mit unseren Überlegungen übereinstimmt.

Die Durchrechnung der Säkulargleichungen aller Terme [(A) bis (E)] ist praktisch unmöglich. Qualitativ würde sich für das Termschema des C_2 folgendes Bild ergeben:

Der Grundzustand ist ein ${}^3\Pi_u$ mit der Bindungsenergie von etwa 5,5 Volt, darüber liegen in einem Abstand von 0,5 bis 1 Volt ein ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^3\Sigma_u^+$ -Term und im Abstand von 2—3 Volt ${}^1\Pi_u$, ${}^1\Delta_g$, ${}^3\Pi_g$ und eventuell ${}^1\Sigma_u^-$ und ein zweiter ${}^1\Sigma_g^+$.

In der Fig. 2 sind schematisch die Potentialkurven der verschiedenen Molekülterme von C_2 und die Atomterme, aus denen sie entstehen, aufgezeichnet.

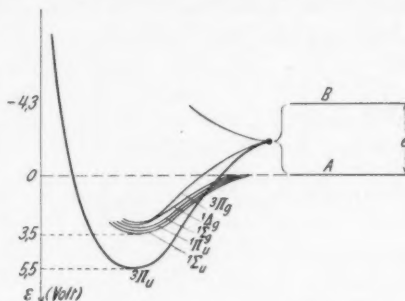


Fig. 2. Schematische Potentialkurven der C_2 -Terme mit (A) und (B)

β) Termschema von O_2

Die tiefsten Atomterme von O sind der 3P -Grundzustand und ein 1,96 Volt hoch angeregter 1D -Zustand. Beide entspringen der Konfiguration $(2p)^4$; die beiden s-Elektronen der L-Schale können hier wegleiben. Die tiefen Terme des O_2 -Moleküls werden solche der Konfiguration

(A) $({}^3P - {}^3P)$; (C) $({}^3P - {}^1D)$ und (D) $({}^1D - {}^1D)$

sein.

Für die aus (A) allein kommenden Singletterme gelten dieselben Gleichungen wie bei C_2 [(3,2) bis (3,5)]. Wir werden also ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Sigma_u^-$ und ${}^1\Delta_g$ als Anziehungsterme erwarten. Nur werden wegen der abgeschlossenen Schale der ersten beiden p-Elektronen und wegen des Fehlens von Termen (E) (${}^5S - {}^5S$) die Terme kleinere Bindungsenergie haben als dort.

Von den ${}^3\Sigma$ -Termen¹⁾ werden die sowohl aus (A) als auch aus (C) entspringenden ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^3\Sigma_u^+$ eine starke Wechselwirkung zeigen, welche es verständlich macht, daß ein Term (hier einer der ${}^3\Sigma_g^-$) unter alle Singletterme heruntergedrückt und zum Grundzustand des Moleküls wird. Die Rechnung gibt folgendes Bild. ${}^3\Sigma_g^+$ (ein-

1) In den hochreihigen Säkulargleichungen für die ${}^3\Pi$ -Terme stehen nur kleine Integrale, diese Terme werden also nicht tief liegen. Experimentell sind auch keine Π -Terme für O_2 bekannt. Daß der Grundzustand von C_2 ein ${}^3\Pi_u$ ist, liegt ganz wesentlich in der Wechselwirkung mit dem 5S -Zustand (große B-Integrale).

reihig und $^3\Sigma_u^-$ (zweireihig) kommen nur aus (C) und sind reine Abstoßungsterme; ohne die Wechselwirkung mit dem $^3P-^3P$ -Zustand kann $^3P-^1D$ natürlich keine „Spinvalenz ersetzen“ [$k_p = 0$, vgl. (1,10)]. Die $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_g^-$ -Terme aus (A) und (C) genügen beide einer dreireihigen Säkulargleichung. Diejenige für den $^3\Sigma_g^-$ -Term sei hingeschrieben. Es ist bis auf Schallenglieder

$$(3,9) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon - C_1 & 4\sqrt{2} A_{01} & 4(A_1 - A_1') \\ \dots \varepsilon - \frac{1}{2} C_1 - C_0 + e & & -\sqrt{2} C_{01} \\ \dots \dots \dots \varepsilon - C_1 + e & & \end{vmatrix} = 0.$$

Die Gleichung für den $^3\Sigma_u^+$ -Term unterscheidet sich im wesentlichen von (3,9) nur durch das Auftreten von $A_1 + A_1'$ an Stelle von $A_1 - A_1'$. Da mit $A_1' < 0$ (vgl. S. 273) $A_1 - A_1' > A_1 + A_1'$ wird, ergibt sich der $^3\Sigma_g^-$ -Term als der tiefere¹⁾.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei O_2 auch bei der Wechselwirkung von (A)- und (C)-Termen keine B -Integrale auftreten, da keine Elektronenschale aufzuklappen ist, sondern es kommen nur die schon bekannten A.I. für die verschiedenen Quantenzahlen m_a und m_b vor (vgl. § 1 und Anhang). Der Zahlenfaktor der Nichtdiagonalglieder ist mit Hilfe von Spinprodukt und Normierung analog § 2 bestimmt.

Qualitative Überlegungen zeigen, daß bei Hinzunahme von (D) nicht die in S. 275, Fußnote 1 gegebene Termordnung realisiert sein wird, sondern daß der einer fünffreien Säkulargleichung entspringende $^1\Sigma_u^+$ -Term [aus (A) und (D)] wahrscheinlich tiefer liegen wird als der $^3\Sigma_u^+$ -Term, dagegen $^1\Sigma_u^-$ (dreireihige Gleichung) höher. Für 1A_g gilt dasselbe wie bei C_2 .

Zusammenfassend ergeben sich als tiefste Terme des O_2 : Als Grundzustand ein $^3\Sigma_g^-$ mit ungefähr 5 Volt Bindungsenergie, dann in einem Abstand von ~ 2 Volt ein $^1\Sigma_g^+$ und ein $^3\Sigma_u^+$, und in einem Abstand von ~ 3 Volt 1A_g und $^1\Sigma_u^-$.

§ 4. Termschema von N_2 und Grundzustand von F_2 , CN, NO, BO, CO

a) Termschema von N_2

Bei C_2 und O_2 kombiniert sich die Wirkung der Bahnvalenz, die sich in der Abstoßung von Termen gleicher Rasse ausdrückt,

1) Mit den Zahlenwerten für die Integrale (diese sind etwas kleiner angenommen als die entsprechenden bei C_2 , um die Wirkung der abgeschlossenen p -Elektronenschale in Rechnung zu ziehen)

$$C_0 = 0,5; C_{01} = 0,1; C_1 = 0,3; C_1' = 0;$$

$$A_0 = 0,3; A_{01} = 0,4; A_1 = 1,1; A_1' = -0,2$$

ergibt sich für den tiefsten $^3\Sigma_g^-$ -Term eine Bindungsenergie von 5,1 Volt (Mulliken, a. a. O. und Jevons, a. a. O. geben 5,09 Volt) und für den tiefsten $^3\Sigma_u^+$ 3,6 Volt. Mit denselben Werten für die Integrale erhält man für die Energien der tiefsten Singletterme [aus (A)]: für $^1\Sigma_u^-$ 2,9 Volt, für die eines $^1\Sigma_g^+$ 2,8 Volt und für die des 1A_g 2,5 Volt.

mit der der Spinvalenzen in der Weise, daß in beiden Fällen, im Gegensatz zu der elementaren Heitler-Londonschen Theorie, ein Tripletterm der Grundzustand des Moleküls wurde. Bei der Untersuchung, ob beim N_2 , dem Vertreter der stärksten homopolaren Bindung (die sechs p -Elektronen bilden eine Art Edelgasschale) ähnliche Effekte auftreten, findet man, daß hier die Spinvalenz für den Grundzustand des Moleküls ($^4S - ^4S$) $^1\Sigma_g^+$ allein ausschlaggebend ist. Der erste angeregte Zustand des N-Atoms, ein 2,39 Volt hoch liegender 2D -Term¹⁾, ist nur für die angeregten Molekülterme wesentlich, da alle aus ihm kommenden Zustände weit über dem Grundzustand liegen. Der erste angeregte Term $^3\Sigma_u^+$ liegt (experimentell) 6,1 Volt²⁾ über dem Grundzustand des Moleküls.

Aus $^4S - ^4S$ entstehen die Molekülterme

$$(F) \quad ^1\Sigma_g^+, \quad ^3\Sigma_u^+,$$

aus $^4S - ^2D$

$$(G) \quad ^3\Sigma_g^+, \quad ^3\Sigma_u^+, \quad ^3\Pi_g, \quad ^3\Pi_u$$

und aus $^2D - ^2D$

$$(H) \quad 3^1\Sigma_g^+, \quad 2^1\Sigma_u^-, \quad 2^1\Pi_g, \quad 2^1\Pi_u, \quad 3^3\Sigma_u^+, \quad 2^3\Sigma_g^-, \quad 2^3\Pi_u, \quad 2^3\Pi_g.$$

Es seien nur die Säkulargleichungen für $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ [ohne Hinzunahme der Terme von (H)] angegeben. Da sowohl der 4S wie der 2D_0 -Zustand aus drei p -Elektronen mit den Bahnpulsen $m_1 = 1$, $m_2 = 0$, $m_3 = -1$ entstehen, kommt nur ein Integral vor³⁾ (vgl. Anhang; $\epsilon_D = 2,39$ Volt). Es ist

$$(4, 1) \quad ^1\Sigma_g^+: \quad s = C_S + 3 A_S.$$

$^3\Sigma_u^+$ (zweireihig):

$$(4, 2) \quad \begin{vmatrix} s - C_S - A_S & -\frac{2}{\sqrt{5}} A_S \\ \dots & s - C_S - A_S + \epsilon_D \end{vmatrix}$$

1) Der Beitrag, den der 3,56 Volt hohe 2P -Term des N-Atoms gibt, kann hier eigentlich nicht vernachlässigt werden. Aber die Konfiguration $^4S - ^2P$ gibt nur Triplets und zwar Σ^- - und Π -Terme.

2) S. G. Herzberg und H. Sponer, Ztschr. f. Phys. Chem. 26. S. 1. 1934; W. Weizel und H. Fischer, Ztschr. f. Phys. 89. S. 283. 1934; Jevons (a. a. O.) gibt 8,2 Volt Anregungsenergie für $^3\Sigma_u^+$, doch scheint dieser Wert nach den neueren Messungen zu hoch zu sein.

3) Mit den Werten $C_S = 0,8$, $A_S = 2,2$ Volt kann man (4, 1) für den neu bestimmten Wert $\sim 7,3$ Volt der Dissoziationsenergie (vgl. Herzberg u. Sponer, a. a. O.; W. W. Lozier, Phys. Rev. 45. S. 840. 1934; R. S. Mulliken, ebenda 45. S. 144. 1934) befriedigen. Dagegen werden mit diesen Werten die Wurzeln von (4, 2) 4,0 und $-0,6$ Volt. Das bedeutet eine Anregungsenergie von $\sim 3,3$ Volt über den Grundzustand für $(^4S - ^4S) ^3\Sigma_u^+$ und 7,9 Volt für $(^4S - ^2D) ^3\Sigma_u^+$, was beides mit dem experimentell gefundenen Wert 6,1 Volt nicht übereinstimmt.

Es scheint vernünftig, das Dissoziationsprodukt der tieferen Wurzel als $N(^4S) - N(^4S)$ und das der höheren als $N(^4S) - N(^2D)$ anzunehmen. (Eine Kreuzung ist ja nicht möglich.) Die drei $^3\Sigma_u^+ (^2D - ^2D)$ -Terme könnten diese beiden Kurven, vor allem die obere, noch etwas herunterdrücken, so daß wir vermuten, daß diese der experimentell bekannten Kurve entspricht¹⁾.

Die Diskussion der II -Terme ist ziemlich kompliziert. (G) gibt keine merkliche Energiedifferenz für 3II_u und 3II_g und mit Hinzunahme von (H) würde man mindestens einen der drei 3II_u - und 3II_g -Terme als anziehend erwarten, ebenso wie einen der 1II_u und 1II_g aus (H). Die Resonanzglieder würden wieder die ungeraden Terme als die tieferen ergeben, was für 3II mit dem Experiment nicht übereinstimmt. Quantitative Aussagen darüber kann man bis jetzt nicht machen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Lage des $^1\Sigma_g^+$ - und $^3\Sigma_u^+ (^4S - ^2D)$ -Term des N_2 durch unsere Theorie annähernd richtig wiedergegeben wird. $^3\Sigma_u^+ (^4S - ^4S)$ scheint bis jetzt experimentell noch nicht bekannt zu sein.

β) Grundzustände anderer zweiatomiger Moleküle

Man kann mit der angegebenen Methode auch Termschemen anderer zweiatomiger Moleküle untersuchen; für den Grundzustand ergibt sich stets Übereinstimmung mit den Experimenten, auch in den Fällen, wo die ursprüngliche Spinvalenztheorie versagte. Es seien kurz die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Beispiele angegeben.

Die Grundzustände der Halogenatome sind 1P -Terme, die aus fünf p -Elektronen entstehen. In diesem Fall muß die Spintheorie in erster Näherung das Richtige geben; denn angeregte Atomzustände entstehen erst dann, wenn eines der fünf p -Elektronen in die M -Schale gehoben wird, wozu eine ziemlich große Anregungsenergie nötig ist. So genügt es nur die Molekülterme zu untersuchen, die aus zwei Atomen in $^2P - ^2P$ -Zuständen entstehen. Es wird einer der Singletterme (Σ oder II) der Grundzustand sein. Die entsprechende Abschätzung ergibt einige von den Σ -Integralen als groß, die II -Integrale als mittelgroß. Es wird also ein Σ -Term (zweireihige Säkulargleichung) der tiefste sein, denn er enthält das größte Integral in einem Diagonalglied, außerdem einen Beitrag von Bahnvalenz im Nichtdiagonalglied²⁾.

Von F_2 ist nur dieser ein Term bekannt, von Cl_2 und Br_2 einige, deren Multiplizität nicht qualifiziert ist. Nach unserer Theorie wären noch Anziehungsterme³⁾: 1II_u , 1II_g , $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$, 1A_g ; die übrigen Tripletterme sind abstoßend.

Der Grundzustand von NO wird durch die Spinvalenztheorie bereits richtig wiedergegeben. Aus $N(^4S)$ und $O(^2P)$ entstehen ein II - und ein

1) Herzberg (a. a. O.) hält $^4S - ^2D$ als das Dissoziationsprodukt der experimentell bekannten Kurve für sehr wahrscheinlich.

2) Experimentell sind die Grundzustände aller Halogene als $^1\Sigma_g^+$ -Terme bekannt (vgl. Mulliken, a. a. O.); die Dissoziationsenergie des F_2 ist dort zu 2,9 Volt angegeben; sie ist wegen der Schalenabstoßungsintegrale von vier der fünf Elektronen klein im Vergleich zu C_2 , O_2 oder N_2 .

3) Die Dissoziationsenergie aller dieser Terme wird etwa zwischen 0,3 und 0,9 Volt liegen.

Σ^+ -Term (Dublett und Quartett). Da die Molekülterme aus $3 + 2$ p -Elektronen, d. h. einer ungeraden Anzahl entstehen, kann man sich überlegen, daß das Π -Integral größer¹⁾ als das Σ -Integral ist. Es wird also der Grundzustand des NO auf jeden Fall ein ${}^2\Pi$ -Term sein und darüber wird ein angeregter, anziehender ${}^2\Sigma^+$ liegen. Als schwächere Anziehungsterme wird man noch einen ${}^4\Pi$ - und einen ${}^4\Sigma^+$ -Term erwarten²⁾.

Daß für den ${}^2\Sigma^+$ -Grundzustand des CN der 5S -Term des C-Atoms wesentlich sein muß, ist aus Bandenspekten längst bekannt³⁾. Aus C im Grundzustand 3P und N im 4S -Zustand würde ebenso wie beim NO ein ${}^2\Pi$ -Term als tiefster entstehen. Kombiniert man aber den aus $C({}^3P)$ und $N({}^4S)$ entstehenden ${}^2\Sigma^+$ -Term mit den von $C({}^5S)$ und $N({}^4S)$ kommenden, so ist leicht einzusehen, daß die starke Diagonalwirkung des letzteren (dreimal ein großes A. I. minus der Anregungsenergie des 5S) und ein ebenfalls großes Wechselwirkungsglied einen ${}^2\Sigma^+$ -Term ziemlich tief herunterdrücken kann, so daß ein ${}^2\Sigma^+$ -Zustand der Grundzustand des CN-Moleküls wird. Für die übrigen Terme gilt Analoges wie für NO, nur wird der ${}^4\Sigma^+$ -Term auch wesentlich unter den ${}^4\Pi$ -Term heruntergedrückt werden.

Dasselbe gilt für den Grundzustand von BO, wo der ${}^2\Sigma^+$ -Term aus $B({}^3P) + O({}^3P)$ wahrscheinlich durch Kombination mit dem aus $B({}^4P) + O({}^3P)$ entstehenden tiefer heruntergedrückt wird als der aus dem Atomgrundzustand als tiefster erwartete ${}^2\Pi$ -Term.

Der Grundzustand von CO ist als ein ${}^1\Sigma^+$ -Term mit einer Dissoziationsenergie⁴⁾ von 8,4 Volt bekannt. Das scheint nach unserer Theorie mit der Tatsache, daß C_2 und O_2 Triplettgrundzustände haben, im Widerspruch zu stehen. Es ist zu verstehen, daß der Grundzustand ein Singlett ist, da CO aus ungleichen Kernen besteht, und daher die Einteilung der Term in gerade und ungerade und damit die Resonanzbindung fortfällt⁵⁾. Auch kann man die Wirkung der abstoßenden Schale der beiden p -Elektronen des O-Atoms sicher nicht gegen die Valenzwirkung der s -Elektronen des C-Atoms vernachlässigen. Aber die Größe der Dissoziationsenergie, die die des N_2 übersteigt, kann nur erklärt werden, wenn man die Potentialkurve des aus Ionen ($C^- - O^+$) gebildeten CO-Moleküls mit heranzieht⁶⁾. Diese entspricht einer Dreifach-

1) Vgl. auch Heitler (a. a. O.) S. 546.

2) Durch die Mitnahme angeregter Atomzustände wird die relative Lage der Terme nicht wesentlich verändert werden. Aus $N({}^4S)$ und $O({}^1D)$ entstehen nur Quartetts, aus $N({}^3D)$ und $O({}^3P)$ bzw. $O({}^1D)$ entstehen neben anderen höheren Termen, drei ${}^2\Pi({}^4\Pi)$ und zwei ${}^2\Sigma^+({}^4\Sigma^+)$ bzw. vier ${}^2\Pi$ und ${}^2\Sigma^+$. Auch für diese Terme werden die Π -Integrale größer als die Σ -Integrale sein und die Wechselwirkung der Π -Termen untereinander die größere, da das Problem für diese höher entartet ist.

3) W. Heitler u. G. Herzberg, Ztschr. f. Phys. 53. S. 52. 1929.

4) F. Brons, Physica 2. S. 1109. 1935.

5) Diese spielt z. B. gerade im Nichtdiagonalglied des ${}^2\Pi_u$ -Terms des C_2 eine Rolle.

6) Die Hinzunahme der Ionenkonfiguration scheint eine durchaus sinn-gemäße Annäherung an das Hund-Mullikensche Zweizentrenverfahren zu sein, wo es sozusagen auf die Gesamtladung und weniger auf die Verteilung der Elektronen auf die beiden Zentren ankommt.

Experimentell ist ein Dissoziieren von CO in C^- und O^+ nicht bekannt; es besteht sogar Evidenz, daß man die Anwesenheit von O^+ -Ionen in Elek-

bindung analog zum N_2 und kann den $^1\Sigma^+$ -Term von $(C + O)$ wesentlich herunterdrücken.

Damit seien die Betrachtungen über zweiatomige Moleküle abgeschlossen. Analog den hier gebrachten charakteristischen Beispielen ließen sich noch viele andere Aussagen über die Elektronen-termschemen zweiatomiger Moleküle mit Hilfe der erweiterten Heitler-Londonschen Theorie machen.

tronenstoßversuchen ausschließen kann (vgl. A. L. Vaughan, Phys. Rev. 38. S. 1687. 1931; W. W. Lozier, a. a. O.). Dies steht in keiner Weise in Widerspruch zur Theorie, nach der ein CO-Molekül in die untere der beiden Potentialkurven (hier wohl $C + O$) dissoziieren würde. Übergänge zwischen Kurven, die nach unserer Theorie stark miteinander kombinieren, sind in keinem Fall bekannt und auf jeden Fall sehr schwach. Deshalb ist eine Anregung von CO nach der anderen Ionenkurve $C^+ + O^-$ viel wahrscheinlicher.

(Fortsetzung folgt)

Lafayette-Indiana, U. S. A., Purdue University, Dept. of Physics.

(Eingegangen 16. Dezember 1935)